

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
MAR 10 '53*Mit Vorträgen der 2. Rheologie-Tagung Berlin 1952*

BAND 129

DEZEMBER 1952

HEFT 2/3

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK

MARBURG/LAHN

F. HORST MÜLLER

MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

INHALT

Aus der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

Päsler, M., Thermische Dämpfung in schwingenden festen Körpern (mit 7 Abb.) . . . 65

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Stockholm, Schweden

Kubát, J., Über rheologische Relaxationsprozesse (mit 1 Abb.) . . . 73

The University of Durham, England

Caffyn, J. E., Das Fließen viskoelastischer Flüssigkeiten (mit 4 Abb.) . . . 77

Aus der Barmy-Meguín A. G., Berlin

Auerbach, R., Fließ- und Trennvorgänge auf vibrierenden Unterlagen (mit 6 Abb.) . . . 82

Aus dem Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Dresden

Schießl, S. v., Zur Dicke der Grenzschichten von Ölen an metallischen Oberflächen (mit 9 Abb.) . . . 84

Aus dem Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem

Vaupel, O., Bestimmung elastischer Spannungen und plastischer Verformungen mit dem Röntgen-Rückstrahlverfahren (mit 5 Abb.) . . . 92

From the Laboratories of Messrs Reckitts (Colours), Ltd., Hull, England

Pryce-Jones, J. (Hornsea/England), Studies in Thixotropy (with 17 figures) . . . 96

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe

Schreuer, E., Weichheit, Stoßdauer und innere Dämpfung technischer Gummimischungen (mit 4 Abb.) . . . 123

Aus dem Forschungsinstitut der Glanzstoff-Courtaulds G. m. b. H., Köln

Grotjahn, H. und K. Hess, Beeinflussung der inneren Oberfläche von Zellulosepräparaten . . . 128

Fortsetzung umstehend

I N H A L T (Fortsetzung)

<i>Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem</i> Ueberreiter, K. und G. Kanig. Die Refraktion homologer Polystyrole I. Der fixiert-flüssige Zustand (mit 3 Abb.) 132 <i>Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen</i> Franck, E. U. und H. Biedermann, Zur Oberflächenentwicklung platiniierten Platins (mit 1 Abb.) 137 <i>Aus dem Department of Chemistry, Universität Allahabad, Allahabad (Indien)</i> Narain Tewari, S., (Agra/Indien) Untersuchungen über die Natur hydratisierten Chromoxydes, Teil III. Abhängigkeit des Oxydcharakters von der Adsorption verschiedener amphoterer Oxyd-Ionen 140 Wissenschaftliche Kurzberichte <i>Aus dem Physiologisch-chemischen Institut der Universität Göttingen</i> Engelhard, H., Beitrag zur Elektrophorese von Seren (mit 3 Abb.) 144	Müller, F. H. und K. Jäckel (Marburg/L.), Energie-Bilanz bei Kaltversteckung (Kaltversteckung, ein sukzessiver Erweichungsprozeß) (mit 1 Abb.) 145 <i>Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg</i> Müller, F. H., Zur Turbulenzentstehung (mit 1 Abb.) 146 Berichtigung Sata, N. und S. Saito, Die Solubilisierung von Polyvinylazetat, Kolloid-Z. 128, 154; (1952) 147 Bücherbesprechungen 148 Referate 149 Autorenregister 167 Sachregister 177
---	---

Die Glaselektrode und ihre Anwendungen

Von Dr. Ludwig Kratz (Landshut)

XII, 377 Seiten mit 77 Abb. und 20 Tabellen (1950) — Preis: brosch. DM 41,50, geb. DM 44,—
(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 59)

Hauptkapitel des Buches: Einführung — Grundlagen und Methoden der p_H -Messung mit der Glaselektrode — Anwendungen der Glaselektrode zur p_H -Bestimmung, p_H -Titration und als Bezugselektrode bei p_H -Untersuchungen

Ziel des Buches sei mit den Worten des Autors charakterisiert: „Das Buch, das als Ergebnis einer langjährigen, ständigen Berührung mit der Praxis entstanden ist, versucht, der wissenschaftlichen, wie der technischen Fragestellung in gleicher Weise gerecht zu werden.“ Wenn ein Praktiker wie Kratz sich einer derartigen Aufgabe unterzieht, so darf man auf ein Werk rechnen, welches durch Fülle und Zuverlässigkeit des Gebotenen seinen Wert beweist. — Bei der vielseitigen Anwendung der Glaselektrode wird das Buch auf weitgehendes Interesse rechnen dürfen.

Zeitschrift für phys. Chemie

Das ausgezeichnete Buch aus der Feder eines in den Jenaer Glaswerken an der Entwicklung der Glaselektrode maßgeblich beteiligten Fachmannes, bei dem die Erfahrungen mit der Glaselektrode aus der ganzen Welt zusammenliefen, ist eine vorzügliche Einführung in alle Fragen und Anwendungsgebiete, die mit der Glaselektrode zusammenhängen.

Physikalische Blätter

Dem Verfasser gebührt das Verdienst, sich als erster der Mühe unterzogen zu haben, das auf die Fachzeitschriften der Welt verteilte Schrifttum zu sichten und in einer Monographie zusammenfassend darzustellen. — Die Einteilung des Stoffes ist nach der bewährten Dreiteilung in Grundlagen, Methoden und Anwendungen erfolgt. Bei der Darstellung der Grundlagen wurde den modernsten Anschauungen Rechnung getragen. — Die Behandlung der Methoden stellt eine kritische Beleuchtung der im Laufe von drei Jahrzehnten vor- und eingeschlagenen Wege dar. Der Leser erhält dadurch einen ausgezeichneten Überblick über das bisher Geleistete und kann sich gegebenenfalls die zweckmäßigste Meßanordnung auswählen. Eine eingehende Behandlung erfahren dabei die auf dem Markte befindlichen Industriegeräte. — Die Ausstattung des Bandes ist in jeder Beziehung friedensmäßig.

Pharmazeutische Zentrallhalle

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Aus der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

Thermische Dämpfung in schwingenden festen Körpern*)

Von M. Päsler

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 1. November 1952)

Regt man einen geeignet gehalterten elastischen festen Körper, etwa einen (wie in Abb. 1 schematisch angedeutet) einseitig

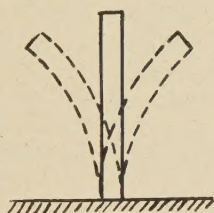


Abb. 1. Einseitig eingespannter Stab, der Biegeschwingungen ausführt

eingespannten Stab, zu freien Transversalschwingungen an, so beobachtet man bekanntlich, sofern der Vorgang in Luft abläuft, daß die Schwingungsamplitude allmählich abnimmt. Das zeitliche Abklingen der Schwingung (Abb. 2) bedeutet einen

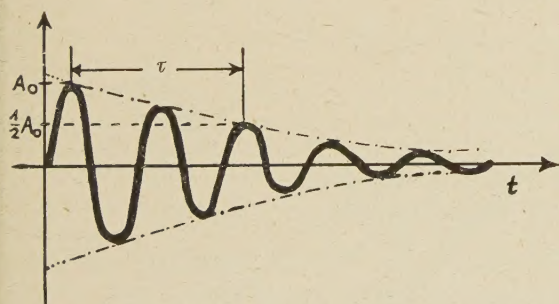


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf einer gedämpften Schwingung. Als Maß der Dämpfung kann etwa die Halbwertszeit τ gewählt werden, definiert als jene Zeitspanne, innerhalb derer die Amplitude von einem gewissen (etwa dem Anfangs-)Wert A_0 auf die Hälfte, $\frac{1}{2} A_0$, abgeklungen ist.

Verlust an kinetischer Energie des Schwingers, die dazu aufgewandt werden muß, um die Reibung zwischen dem Stab und der

ihn umgebenden Luft zu überwinden. Man muß konsequenterweise erwarten, daß die Dämpfung zurückgeht, wenn der „Widerstand des Mediums“ vermindert wird. Letzteres verlangt in diesem Fall die Entfernung der Luft aus der Umgebung des Schwingers, was experimentell dadurch realisiert wird, daß man ihn in ein Glasgefäß einbaut und dieses mittels geeigneter Vorrichtungen evakuiert. Versuche und mit ihnen verbundene genaueste Messungen des Schwingungsablaufes in einer derartigen (schematisch in Abb. 3 angedeuteten) An-

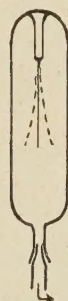


Abb. 3. Schwingender Stab in einem evakuierten Gefäß („Reibungsmanometer“)

ordnung lassen ohne weiteres den Rückgang der Dämpfung mit abnehmendem Luftdruck qualitativ erkennen und geben auch Aufschluß über den zwischen diesen beiden Größen bestehenden quantitativen Zusammenhang. Er erwies sich als sehr einfach: Die Dämpfung ist direkt proportional dem jeweils in dem Gefäß herrschenden Luftdruck p . Führt man als Maß der Dämpfung etwa die Halbwertszeit**) τ ein, so gilt demnach die Beziehung

$$\tau = c/p, \quad [1]$$

wobei c eine (durch das Molekulargewicht des Gases, in dem die Schwingung abläuft, und die Dimensionierung des Schwingers bestimmte) Konstante ist.

Das in Gl. [1] ausgedrückte Gesetz — zu dem übrigens auch theoretische Über-

*) Erweiterte Fassung eines auf der 2. Rheologentagung 1952 in Berlin gehaltenen Vortrages.

**) Zur Erklärung von τ vgl. Abb. 2.

legungen führten (1), die damit ihre experimentelle Bestätigung fanden — erwies sich zunächst als sehr gut erfüllt. Diese Tatsache benutzte man — durch Umkehrung der Verhältnisse — zu einer praktischen Anwendung für Meßzwecke kleiner Drücke in Form sogenannter „Reibungsmanometer“ (2), (Abb. 3). Bei ihnen wird aus der ermittelten Halbwertszeit τ der Schwingungsbewegung eines in einem gasverdünnten Raum sich befindlichen (meist aus Quarz bestehenden*) Stäbchens unter Verwendung von Gl. [1] auf den jeweils herrschenden Gasdruck p geschlossen.

Bei Versuchen mit derartigen Manometern — durchgeführt insbesondere zum Zwecke der Steigerung ihrer Empfindlichkeit und Genauigkeit — beobachtete man nun die Tatsache, daß unterhalb eines gewissen (von den jeweiligen Verhältnissen abhängigen) kleinen Druckes die Zunahme der Halbwertszeit τ der Quarzfadenschwingung mit abnehmendem Druck p nicht mehr nach der Gesetzmäßigkeit [1] verlief. Nach dieser sollten zueinander gehörende τ - und p -Werte, in einem doppeltlogarithmischen Koordinatensystem eingetragen, die Punkte einer Geraden erfüllen. Demgegenüber ergab die experimentelle Beobachtung einen $\tau(p)$ -Verlauf, wie er für einige Fälle in den

Abb. 4 und 5 dargestellt ist. Diese lassen erkennen, daß in der Tat oberhalb eines gewissen Druckwertes p_0 der lineare Zusammenhang zwischen $\log p$ und $\log \tau$ bestens erfüllt ist, dagegen unterhalb p_0 die Halbwertszeit kleiner (d. h. die Dämpfung größer) ist, als sie nach Gl. [1] sein sollte. Die Abweichung von der Linearität ist der-

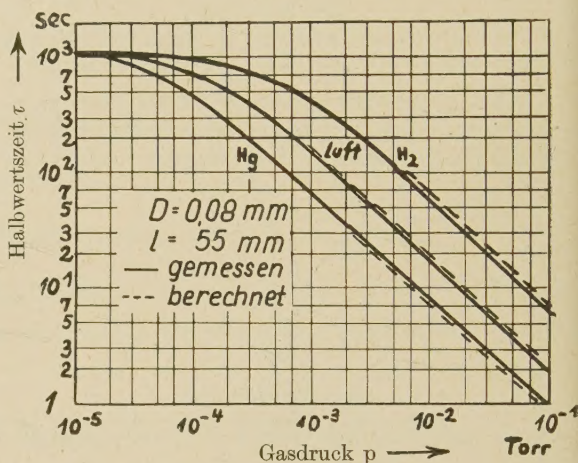


Abb. 4. Beobachtete Halbwertszeit τ einer Quarzfadenschwingung (D = Durchmesser des Fadens, l = seine Länge) in verschiedenen Gasen als Funktion des jeweiligen Gasdruckes p

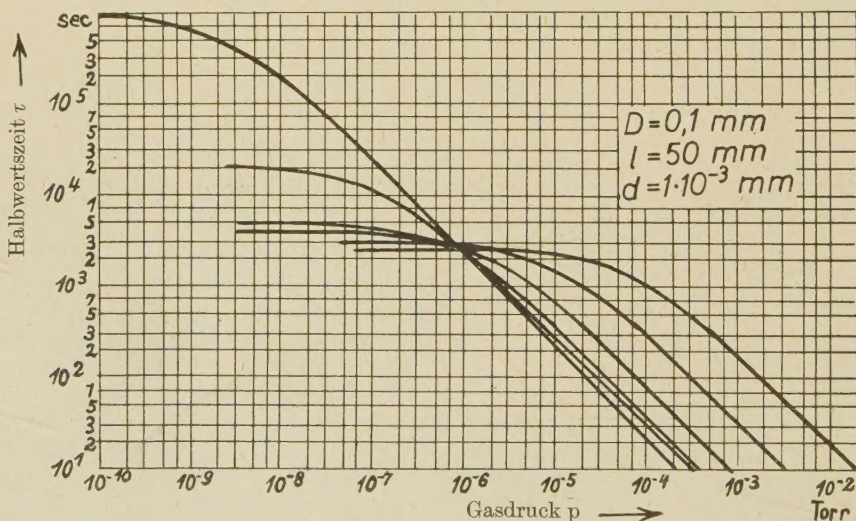


Abb. 5. Gemessene Werte der Halbwertszeit τ in Abhängigkeit vom Gasdruck p nach Wetterer. An den Quarzfaden wurde ein quadratisches Zusatzblättchen von der Dicke d angebracht, dessen Seitenlänge variabel war. Je einer anderen Seitenlänge entspricht eine andere Kurve

*) Daher auch oft „Quarzfasenmanometer“ bezeichnet.

**) Als die wohl wesentlichste Ursache, die bei sehr kleinen Drücken merklich dämpfungserhöhend wirkt, erwies sich die Halterung des Schwingungsgebildes.

gestalt, daß τ für Werte von $p \ll p_0$ einem konstanten Wert $\neq 0$ zustrebt. Diese Verhältnisse ändern sich nicht, auch wenn man störende äußere Einflüsse, die man als noch wirkend erkannte**), in Abzug bringt:

Es verbleibt stets eine gewisse „Restdämpfung“, die auch bei kleiner werdendem Druck nicht verschwindet. Da diese Dämpfung nun nicht mehr durch äußere Ursachen bedingt sein kann, spricht man hier — zunächst schlechthin — von einer „inneren Reibung“ des Festkörpers.

Mit der Prägung dieses neuen Begriffs ist vorerst lediglich stichwortartig der Inbegriff aller Ursachen zusammengefaßt, die zu der eben beschriebenen „Restdämpfung“ Anlaß geben, dagegen ist aber noch nichts über ihr Wesen ausgesagt. Es wäre gänzlich verfehlt, anzunehmen, daß dies bereits erreicht ist, indem man Gl. [1] so abändert, daß dann der in Abb. 4 und 5 dargestellte $\tau(p)$ -Verlauf auch für sehr kleine Werte von p durch den neuen Ausdruck in befriedigender Weise wiedergegeben wird. Eine solche Abänderung an Gl. [1] vorzunehmen, ist einfach: Man braucht nur in deren Nenner ein relativ kleines konstantes Glied r hinzuzufügen, also

$$\tau = c/(p+r) \quad [1a]$$

zu schreiben. Für große Werte von p wird dann r keinen merklichen Einfluß auf den $\tau(p)$ -Verlauf ausüben, also die Linearität nicht ändern, für in Vergleich zu r sehr kleine Werte von p dagegen liefert Gl. [1a] einen der Erfahrung entsprechenden konstanten Wert für τ ($\approx c/r$). Eine Gl. [1a] entsprechende Beziehung ist auch von Haber und Kerschbaum (3) angegeben worden, wobei r als Maß für die „Eigendämpfung“ des schwingenden Gebildes anzusehen ist. Jedoch enthält Gl. [1a] keine Aussagen darüber, wodurch r bedingt ist, von welchen Größen und in welcher Weise es von diesen abhängt. Um dies zu ermitteln, bedarf es (zunächst qualitativ) Angaben physikalischer Ursachen, die bei fehlender — im Idealfall jeglicher — äußerer Einwirkung dennoch einen Verlust an kinetischer Energie eines freischwingenden elastischen Körpers zur Folge haben. Es ist eine zwangsläufige Forderung des Energieprinzips, daß sich der fragliche Anteil der vernichteten kinetischen Schwingerenergie in eine andere Energieform umgewandelt haben muß. In Analogie zur Wirkung einer äußeren Reibung, unter deren Einwirkung kinetische Energie in Wärme — und nur in

Wärme — übergeht, liegt es nun nahe, auch Gleiches bei der inneren Reibung zunächst zu vermuten. Natürlich braucht das nicht unbedingt der Fall zu sein, da der Reibungsbegriff nur sehr formal übertragen wurde. Indessen gelingt es tatsächlich, mit einer bekannten thermodynamischen Erscheinung eine sowohl qualitative als auch (wenigstens innerhalb gewisser Grenzen durch das Experiment gut bestätigte) quantitative Deutung der durch die innere Reibung verursachten „Energiedissipation“ elastischer Schwinger zu geben. Das fragliche Phänomen, das dies leistet, ist der thermoelastische Effekt (4). Er besteht bekanntlich in der Tatsache, daß in elastischen Körpern die einer mit Volumenänderung verbundenen Deformation unterworfen werden, an Stellen der Kompression eine Erwärmung, an Stellen der Dilatation dagegen Abkühlung entsteht.*)

Wendet man den thermoelastischen Effekt auf den vorhin besprochenen schwingenden Stab an, so ergeben sich die in Abb. 6 dargestellten Verhältnisse: Bei dem dort

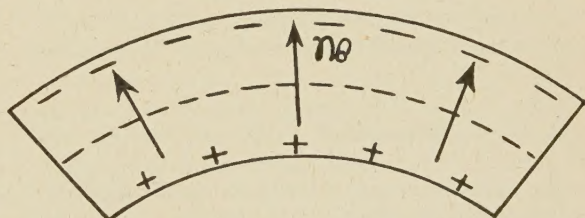


Abb. 6. Thermoelastischer Effekt in einem gebogenen Stab

skizzierten Schwingungszustand werden Volumenelemente, die oberhalb der neutralen Schicht liegen, dilatiert, was gleichzeitig mit Abkühlung (—) verbunden ist, unterhalb der neutralen Zone tritt Kompression ein, die mit Erwärmung (+) verbunden ist. Das Entscheidende ist nun die Tatsache, daß infolge der Deformation im Stab Temperaturdifferenzen auftreten. Diese haben aber die naturgemäße Tendenz, sich auszugleichen, was in Form eines in entgegengesetzter Richtung des Temperaturgradienten fließenden Wärmestromes $\mathcal{W}$ geschieht. Dieser stellt aber nichts anderes als einen Energietransport dar, der nach dem Energieerhaltungssatz auf Kosten eines anderen Energiepostens verlaufen muß. Sieht man als diesen die Abnahme der kinetischen Schwingerenergie an, so wäre demnach — Vollständigkeit und Richtigkeit dieser zunächst qualitativ angestellten Überlegung vorausgesetzt — (mindestens)

*) Voraussetzung ist dabei, daß der deformierte Körper einen positiven Ausdehnungskoeffizienten α hat. Ist $\alpha < 0$, wie etwa bei gewissen Kautschukarten, so tritt der thermoelastische Effekt mit umgekehrtem Vorzeichen auf, d. h. es entsteht Dilatationswärme und Kompressionsabkühlung.

eine Ursache der inneren Reibung in der (wie es kurz ausgedrückt wird) Wärmeleitung zu sehen. Natürlich besteht durchaus die Möglichkeit, daß auch die beiden anderen bekannten Transporterscheinungen (Masse*) und Impuls**) in ähnlicher Weise zur „inneren Reibung“ des festen Körpers beitragen. Wie hier die Dinge im einzelnen liegen, kann natürlich nur durch eingehende experimentelle Untersuchungen in Verbindung mit theoretischen Betrachtungen ermittelt werden.

Als erste sich mit diesen Fragen eingehender beschäftigende Arbeit ist wohl hier die von Bennewitz und Rötger(5) zu nennen. Diese Autoren führen die „innere Reibung“ auf die Existenz einer Größe G („Fehlstelle“) im Innern eines festen Körpers zurück, „die sich im spannungsfreien Zustande im Gleichgewicht befindet, bei Deformation jedoch einen Gradienten ΔG besitzt“. Dieser soll einerseits die elastische Kraft vergrößern, andererseits zeitlich abklingen. Auf Grund dieser Vorstellung gelangen die Autoren zu einem quantitativen Ausdruck für das durch die innere Reibung bedingte Abklingen einer Schwingung durch dessen log. Dekrement, gegeben durch Gl. [7].

Nach Bennewitz und Rötger erzeugt der Gradient eine Reibungskraft K_r , für die angesetzt wird:

$$K_r = \beta \cdot \Delta G, \quad [2]$$

wobei β eine Konstante ist. Ferner soll sich der von der Schwingungselongation s und der Zeit t abhängige Gradient ΔG bei zeitlos wirkender Deformation gemäß

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial s}\right)_t = \delta = \text{const} \quad [3]$$

(Hookesches Gesetz) ändern, also die elastische Kraft vergrößern, während im Laufe der Zeit ein Ausgleich nach dem Maxwell'schen Gesetz der Spannungsabnahme, also gemäß der Beziehung

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial t}\right)_s = -\gamma \cdot \Delta G \quad [4]$$

stattfinden soll, wobei γ eine neue Konstante ist. Durch Verknüpfung der vorstehenden Beziehungen mit der (allerdings nur für Massenpunkte gültigen und daher vom theoretischen Standpunkt aus sicher zu eng angesetzten) Schwingungsgleichung

$$-m \frac{d^2 s}{dt^2} - cs = K_r = \beta \cdot \Delta G \quad [5]$$

läßt sich dann als Bewegungsgleichung die Beziehung

$$\frac{d^2 s}{dt^2} + \gamma \frac{d^2 s}{dt^2} + \omega_0^2 \left(1 + \frac{\varepsilon}{E}\right) \frac{ds}{dt} + \omega_0^2 \gamma \cdot s = 0 \quad [6]$$

herleiten. In ihr bedeuten $\omega_0 = \sqrt{c/m}$ die Eigenfrequenz des ungedämpften Oszillators, E den (der Federkonstanten c proportionalen) Elastizitätsmodul und ε einen von Bennewitz und Rötger eingeführten, dem

Produkt $\gamma \delta$ proportionalen „zusätzlichen“ Elastizitätsmodul. Trotz des Auftretens von ΔG in der Oszilatorgleichung [5] ist diese Größe in [6] herausgefallen. Dafür enthält diese den (gänzlich unbekannten) Ausgleichkoeffizienten γ und den zusätzlichen Elastizitätsmodul ε , welche Größen naturgemäß auch in das Dekrement d der durch [6] beschriebenen gedämpften Schwingung eingehen. Für d erhalten Bennewitz und Rötger

$$d = \pi \frac{\varepsilon}{E} \frac{1}{\frac{\omega}{\gamma} + \frac{\gamma}{\omega}} = \frac{\pi \cdot \varepsilon}{2 \cdot E} \operatorname{Cof}\left(\ln \frac{\omega}{\gamma}\right) \quad [7]$$

Dieses Ergebnis besagt zunächst, daß die durch die innere Reibung verursachte (hier durch das log. Dekrement d gemessene) Dämpfung keineswegs konstant, sondern in der durch Gl. [7] angegebenen Weise frequenzabhängig ist. Nach dieser Beziehung muß sich für $d(\omega)$ in einem $d, \ln \omega$ -System eine Glockenkurve ergeben, die für $\omega = \gamma$ oder bei Einführung der Schwingungsdauer $T = 2\pi/\omega$ und der Relaxationszeit $T_r = 2\pi/\gamma$ bei $T = T_r$ ein Maximum vom Betrag

$$d_{\max} = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\varepsilon}{E} \quad [8]$$

besitzt.

Ob und gegebenenfalls wie weit diese aus der vorstehend skizzierten theoretischen Überlegung von Bennewitz und Rötger folgende Aussage auch mit experimentellen Befunden übereinstimmt, haben die Autoren selbst nachgeprüft. Sie führten eine Anzahl von Meßreihen an verschiedenen Stoffen (Metalle, Glas) durch und fanden dabei in der Tat eine Frequenzabhängigkeit von d , die mit Gl. [7] innerhalb gewisser Grenzen in befriedigender Übereinstimmung ist. Dies läßt Abb. 7 erkennen, in der Meßergebnisse der Bennewitz u. Rötger'schen-Untersuchungen wiedergegeben sind.

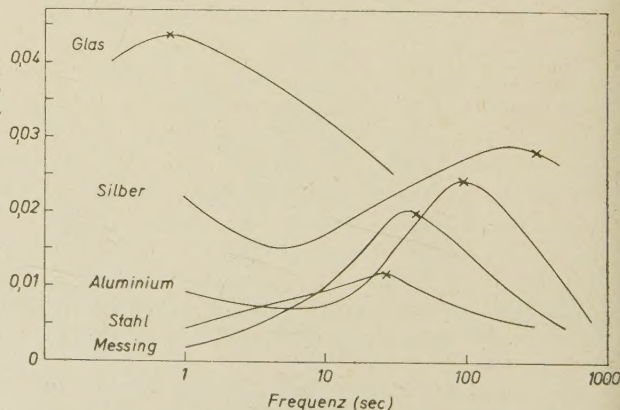


Abb. 7. Gemessene Frequenzabhängigkeit des log. Dekrements für verschiedene Materialien. Die durch x gekennzeichnete Stelle gibt die Lage des nach Gl. [7] berechneten Dämpfungsmaximums an.

*) Dies entspricht der Diffusion.

**) Sog. „eigentliche“ innere Reibung, wie sie insbesondere bei Flüssigkeiten und Gasen vorliegt.

Wenn damit auch ein wesentliches Ergebnis erzielt war, so blieb dennoch Weiteres zu klären übrig. Zunächst war über die physikalische Natur von G nichts ausgesagt, womit fernerhin auch γ (bzw. T_r) und ε noch unbestimmt blieben, schließlich muß gegen die Anwendung der Bewegungsgleichung eines Massenpunktes auf die Schwingung eines Körpers (Stab o. ä.) Bedenken erhoben werden. Hier lieferten weitere Ergebnisse die Untersuchungen, die im Jahre 1937 — also unmittelbar im Anschluß an Bennewitz und Rötger, aber gänzlich unabhängig von ihnen und auch ohne jede Kenntnis von deren Arbeit — von Cl. Zener (6) veröffentlicht wurden. Dieser Autor wandte wohl als erster explizit den thermoelastischen Effekt zur Berechnung der inneren Reibung in festen Körpern an. Zener betrachtet speziell einen transversal schwingenden (rechteckigen) Stab und untersucht quantitativ, ob und wie weit der in einem solchen bei einer Deformation auftretende Wärmestrom für die innere Reibung verantwortlich ist. Im Gegensatz zu Bennewitz und Rötger bilden bei Zener wohlbekannte Gleichungen der Kontinuumsphysik den Ausgangspunkt. Es sind dies einerseits die Bewegungsgleichungen eines schwingenden Stabes, andererseits die Wärmeleitungsgleichung, die das eben infolge des thermoelastischen Effektes bedingte ungleichmäßige Temperaturfeld innerhalb des Stabes in seiner Orts- und Zeitabhängigkeit beschreibt.

Liegt der Stab in Richtung der x-Achse eines rechtwinkligen Koordinatensystems und bedeutet $y(x, t)$ seine Auslenkung gegenüber der Ruhelage, so lautet die Bewegungsgleichung bekanntlich

$$\varrho \frac{\partial^2 y}{\partial t^2} + \frac{\partial^2 M}{\partial x^2} = f(x, t) \quad [9]$$

wenn ϱ die Masse pro Längeneinheit, f die Normalkomponente der angreifenden Kraft ebenfalls auf die Längeneinheit bezogen und M das Biegemoment bedeuten. Dieses zerlegt Zener in zwei Anteile

$$M = M_1 + M_2, \quad [10]$$

wobei

$$M_1 = E \frac{ha^3}{12} \cdot \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \quad [11]$$

der übliche, aus der Elastomechanik bekannte Ausdruck ist (E = Elastizitätsmodul, h = Breite, a = Höhe des Stabes) und M_2 einen Zusatzanteil bedeutet, der durch die Temperaturänderung bedingt wird. Er ist

$$M_2 = h \left(\frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial T} \right)_{\pi} \int_{-a/2}^{+a/2} (T - T_0) dy \quad [12]$$

*) Sie erweist sich als der π -te Teil des üblichen log. Dekrements d , also $d = \pi Q^{-1}$.

wobei σ_{xx} die Spannungskomponente normal zur yz -Ebene ist und der Index π am Differentialquotienten bedeutet, daß bei der Differentiation die Normalspannungen zur xy - und xz -Ebene konstant zu halten sind. Um M_2 auszurechnen, benötigt man die Temperaturschwankung $T - T_0$ im Stab, die durch die Wärmeleitungsgleichung beschrieben wird. Sie lautet für den Fall der Beschränkung auf eindimensionale Verhältnisse wie in Abb. 3

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \eta \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + A(\varepsilon_{ik}) \quad [13]$$

Hierbei stellt A einen von der Deformation (beschrieben durch die Komponenten des Verzerrungstensors ε_{ik}) abhängigen Zusatzterm dar, der die durch die mechanische Änderung bedingten thermischen Verhältnisse beschreibt. $A(\varepsilon_{ik})$ ist mit den Hilfsmitteln der Thermodynamik zu bestimmen.

Von diesen Gleichungen ausgehend, berechnet Zener eine — auf Grund einer besonderen Betrachtung im ersten Teil seiner Arbeit — von ihm eingeführte Größe Q^{-1} , die er als Maß für die innere Reibung definiert*), und erhält, wie im einzelnen gezeigt wird, dafür den Ausdruck

$$Q^{-1} = \frac{1-2\mu}{3} \cdot \frac{c_p - c_v}{c_v} \cdot \frac{\omega k}{\omega^2 + k^2} \quad [14]$$

(μ = Poissonsche Querkontraktionskonstante, c_p bzw. c_v spez. Wärme bei konstantem Druck bzw. Volumen, ω = Frequenz des Stabes, $k = (\pi/a^2) \cdot \eta$, a = Höhe des Stabes, η sein Wärmeleitvermögen). Vergleicht man dieses Zenersche Ergebnis mit dem von Bennewitz und Rötger, Gl. [7], so erkennt man, daß das neue, auf gänzlich anderen Wegen gefundene Resultat die gleiche Frequenzabhängigkeit aufweist wie früher. Darüber hinaus treten wegen der wohldefinierten Ausgangsverhältnisse in der Zenerschen Endformel nunmehr keine unbestimmten Größen, sondern nur wohlbekannte Materialkonstanten und auch Dimensionsdaten des Stabes auf. Damit wird z. B. — was bei Bennewitz und Rötger unbestimmt blieb — die Relaxationszeit jetzt als k^{-1} festgelegt. Die Diskussion des von ihm hergeleiteten Ausdruckes Gl. [17] führt Zener zu folgender Aussage: Für $\omega \ll k$ liegen isotherme Schwingungen vor, für $\omega \gg k$ verläuft der Vorgang adiabatisch. In dem dazwischen liegenden Frequenzbereich, $\omega \sim k$, sind die Spannungen und Dehnungen nicht mehr in Phase und diese Phasenverschiebung gibt Anlaß zu der „inneren Reibung“. Sowohl Zener als auch Bennewitz und Rötger führten ihre vorstehend skizzierten Arbeiten später weiter (7) (8), aus denen insbesondere die Ergebnisse der experimentellen

Prüfung ihrer theoretischen Betrachtungen das Resultat zeitigten, daß in der Tat, wie vermutet, der thermoelastische Effekt mit gutem Erfolg eine Deutung der inneren Reibungserscheinung bei Festkörpern liefert. Dies gilt — und dann sehr gut — innerhalb des durch isotherme und adiabatische Schwingungen begrenzten Frequenzintervalls, in dem die Wärmeleitung wegen ihres weitaus überwiegenden Beitrages gegenüber anderen Ursachen als praktisch einziger Anlaß für die Entstehung der Dämpfung anzusehen ist. Deswegen spricht man in diesem Fall auch speziell von thermischer Dämpfung.

Es ist bemerkt worden, daß Zener seine Untersuchung, ob die durch den thermoelastischen Effekt bedingten Wärmeströme als Ursache für die Erscheinung der inneren Reibung fester Körper angesehen werden können, speziell an dem Beispiel eines schwingenden Stabes durchgeführt hat. Nachdem hierbei (innerhalb der genannten Grenzen) richtige Ergebnisse gewonnen waren (9), entstand die Frage, in welcher Weise die Betrachtungen allgemein, also unabhängig von einer (zunächst vorgegebenen speziellen Schwingenform) durchzuführen sind. Mit der Lösung dieser Aufgabe beschäftigen sich Arbeiten von M. Päsler (10). Ihr Ziel ist es, auf allgemeinsten Basis Gleichungen anzugeben, die es erlauben, die Bewegungsgleichung eines beliebig geformten (isotropen) Schwingers unter Berücksichtigung der durch „Wärmeleitung“ bedingten (thermischen) Dämpfung zu finden. Das Ergebnis muß auf jeden Fall eine Differentialgleichung sein, die sich von der gewöhnlichen, aus der klassischen Elastizitätstheorie für den jeweiligen Schwinger her bekannten Bewegungsgleichung um zusätzliche Terme unterscheidet, durch welche eben die thermische Dämpfung erfaßt wird.

Um zu diesem Ziel zu gelangen, wird zunächst an das Grundgesetz der klassischen Mechanik angeknüpft, nach dem sich die Bewegungsgleichung eines beliebigen Körpers bei Kenntnis von dessen kinetischer und potentieller Energie T bzw. U aus dem Hamiltonschen Prinzip ergibt:

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} (T - U) dt = 0. \quad [15]$$

Für einen elastischen Körper ist U nach den Lehren der Elastomechanik durch das über den fraglichen Körper zu erstreckende Integral

$$U_{iso} = \int \int \int u_{iso}(\epsilon_{ik}) d\tau \quad [16]$$

gegeben, wobei $u_{iso}(\epsilon_{ik})$ das elastische Potential be-

deutet, etwa als Funktion der Komponenten des Verzerrungstensors ϵ_{ik} angesehen. Für den isotropen Körper ist $u(\epsilon_{ik})$ ein wohlgeäußter Ausdruck (11), der in jedem Lehrbuch über Elastizitätstheorie angegeben wird (12). Dieser gilt aber nur unter der Voraussetzung, daß Temperaturänderungen nicht ins Spiel treten, wie es auch meistens bei den Darlegungen der Mechanik deformierbarer fester Körper angenommen wird. Der für $u_{iso}(\epsilon_{ik})$ bekannte Ausdruck stellt also das isotherme elastische Potential dar, wie es durch den Index *iso* auch angedeutet ist. Sollen dagegen thermische Veränderungen, die bei jeder Deformation in einem Körper auftreten, mitberücksichtigt werden, so sind außer den mechanischen Spannungen σ_{ik} , die die (mechanischen) Verzerrungen ϵ_{ik} zur Folge haben, noch die infolge der Temperaturänderung hervorgerufenen thermischen Spannungen $\sigma_{ik}^{(t)}$ mit in Rechnung zu setzen, da sie ihrerseits zusätzliche thermische Dilatationen $\epsilon_{ik}^{(t)}$ zur Folge haben. Es ist nun aus der Thermodynamik des elastischen Körpers bekannt (12), daß die Wirkung der thermischen Änderung im Innern des Körpers sich der der mechanischen additiv überlagert und daß dann auch ein „elastisches Potential“ existiert, das sich von u_{iso} durch ein Zusatzglied unterscheidet. Es hängt naturgemäß wesentlich von der entstehenden Temperaturdifferenz $T - T_o = \vartheta$ (T_o = Temperatur des undeformierten Körpers) ab und möge mit $u_t(\epsilon_{ik})$ bezeichnet werden. Dann ist bei nichtisothermen Zuständen U_{iso} bzw. u_{iso} zu ersetzen durch

$$U = \int \int \int u(\epsilon_{ik}, \vartheta) d\tau \quad [17]$$

mit

$$u(\epsilon_{ik}, \vartheta) = u_{iso}(\epsilon_{ik}) + u_t(\vartheta) \quad [18]$$

Der Zusatzterm $u_t(\vartheta)$ kann nach den Methoden der Thermodynamik bestimmt werden (13), wenn man die Temperaturverteilung im Stab kennt. Diese zu berechnen, gestattet die Wärmeleitungsgleichung, die aber in der allgemeinen Form anzusetzen ist, welche auch im Temperaturfeld vorhandene (durch den thermoelastischen Effekt bedingte) Wärmequellen berücksichtigt. Dies bedeutet wiederum das Auftreten eines Zusatzgliedes Z , das wesentlich von der zeitlichen Änderung der ϵ_{ik} abhängt (13), so daß die Wärmeleitungsgleichung die Form

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \eta \operatorname{div} \operatorname{grad} \vartheta + Z \left(\frac{\partial \epsilon_{ik}}{\partial t} \right) \quad [19]$$

annimmt.

Aus den vorstehend angegebenen Gleichungen [15], [17], [18] und [19] kann man in der Tat, wie Päsler im einzelnen zeigte, durch Elimination von U und ϑ eine erweiterte Bewegungsgleichung für den elastischen Körper herleiten, die ein Zusatzglied enthält, das ein „ $\partial/\partial t$ -Ausdruck“ ist, also den Charakter eines Dämpfungsgliedes besitzt. Daß dieses gerade die thermische Dämpfung beschreibt, ist nach der Art der Herleitung selbstverständlich.

Wenn die von Päsler aus den ganz allgemein durchgeführten Rechnungen folgenden Formeln richtig waren, mußten sie, auf den Fall, daß der fragliche Körper speziell ein Stab ist, angewandt, den dafür von Zener berechneten Ausdruck [14] liefern,

was sich auch tatsächlich ergab. Es konnten dann auch über dieses Beispiel hinaus erstmalig die durch thermische Dämpfung bewirkten log. Dekremente für andere Schwingformen berechnet werden, was für den Fall der Platte, des Zylinders und der Kugel auch durchgeführt wurde. In allen diesen Fällen wurde stets dieselbe Frequenzabhängigkeit gefunden, wie sie vom Stab her bekannt war. Die sich jeweils ändernde geometrische Form der Schwinger hat lediglich einen anderen Ausdruck für die Relaxationszeit zur Folge, d. h. also, sie bedingt bei der graphischen Darstellung des logarithmischen Dekrements in Abhängigkeit von der Frequenz eine jeweils andere Lage des Dämpfungsmaximums.

In zwei anderen Arbeiten (14) (15) hat sich Päsler später noch weiterhin mit dem Problem der thermischen Dämpfung befaßt und dabei insbesondere gezeigt, daß der zeitliche Verlauf einer durch „Wärmeleitung“ gedämpften Schwingung eines festen Körpers stets — d. h. unabhängig von seiner jeweiligen Form — durch eine Differentialgleichung 3. Ordnung beschrieben wird, die formal mit Gl. [6] übereinstimmt. Sie unterscheidet sich aber von dieser insofern, als in ihr keine unbestimmten Größen mehr enthalten sind, sondern nur Materialkonstanten auftreten, die den Körper mechanisch und thermisch charakterisieren. Es sind dies die beiden Elastizitätskonstanten: Elastizitätsmodul E und Poissonsche Konstante μ , der Ausdehnungskoeffizient α , die spez. Wärmen c_p und c_v und das Wärmeleitvermögen η . Von diesen Größen hängt auch das Maß der durch die Wärmeleitung bedingten Dämpfung ab, zu welchem Ergebnis — bis auf einen Faktor — auch neuerdings E. Schreuer (16) gelangte, der kürzlich eine Berechnung der thermischen Dämpfung auf elementarem Wege vornahm.

Zusammenfassend darf also gesagt werden, daß die bisherigen Untersuchungen wohl hinreichenden Aufschluß darüber gegeben haben, daß und in welcher Weise der thermoelastische Effekt für die Erscheinung der „inneren Reibung“ verantwortlich ist, und wir auch heute wissen, in welchem Umfang dies der Fall ist. Daß er nicht die alleinige Ursache sein kann, erhellen die experimentellen Ergebnisse, wie etwa auch Abb. 7 erkennen läßt, woraus ersichtlich ist, daß die Dämpfungskurven von Al und Ag für Frequenzen des isothermen Bereiches wieder ansteigen und einem neuen Maximum zustreben. Hier spielen andere

Einflüsse eine Rolle, über die Rötger (17) berichtet hat und die theoretisch natürlich durch wesentlich weitere Ansätze erfaßt werden müssen, als sie in den vorstehend besprochenen Arbeiten gemacht wurden. Solche Überlegungen liegen auch vor. Bei ihnen wird nicht von der hier behandelten speziellen Erscheinung ausgegangen, sondern versucht, eine allgemeine Theorie der irreversiblen Vorgänge zu entwickeln (18) (19). Daß eine solche auch die durch innere Reibung bedingten Relaxationseffekte als Sonderfall enthalten muß, ist klar. Indessen erscheint eine Spezialisierung der Ergebnisse der allgemeinen Theorie auf diesen Sonderfall noch nicht durchgeführt zu sein.

Zusammenfassung:

Nach einleitender Beschreibung einer Erscheinung, die zum Begriff der „inneren Reibung“ in festen Körpern führt, wird über experimentelle und theoretische Untersuchungen berichtet, deren Ergebnis ist, daß als eine Ursache der inneren Reibung der thermoelastische Effekt angesehen werden muß, der somit (innerhalb gewisser Grenzen) verantwortlich für die thermische Dämpfung der Schwingungen fester Körper ist.

Literatur

- 1) Vgl. dazu etwa R. Jaekel: Kleinste Drucke, ihre Messung und Erzeugung. S. 52, Gl. [15a]. (Berlin-Göttingen-Heidelberg. 1950.)
- 2) Vgl. etwa R. Jaekel, l. c. Abschn. B, e. Dort auch weitere Literatur-Angabe.
- 3) Haber, F. und F. Kerschbaum, Z. Elektrochemie **20**, 296 (1914).
- 4) Wohl erstmalig genauer von W. Thomson (Lord Kelvin) untersucht, vgl. Ostwalds Klassiker der exakt. Wiss. Nr. 193.
- 5) Bennewitz, K. und H. Rötger, Phys. Z. **36**, 578 (1936).
- 6) Zener, Cl., Phys. Rev. **52**, 230 (1937); Zener, Cl., W. Otis und R. Nuckolls, Phys. Rev. **53**, 100 (1938).
- 7) Über weitere Arbeiten Zeners zum Problem der inneren Reibung, sowie deren Anwendung insbesondere auf Metalle, vgl. sein Buch: „Elasticity and Anelasticity of Metals“. (Chicago 1948.)
- 8) Bennewitz K. und H. Rötger, Z. techn. Phys., **19**, 521 (1938); gleicher Text in Phys. Z. **39**, 835 (1938); ferner Phys. Z. **40**, 416 (1939).
- 9) Ebenfalls bestätigt von J. L. Snoek, Nederl. Tijdschr. voor Natuurkunde **7**, 133 (1940).
- 10) Päsler, M., Z. Phys. **72**, 357 (1944).
- 11) Natürlich ist auch $u(\epsilon_{ik})$ für die einzelnen Kristallsysteme bekannt, vgl. etwa W. Voigt, „Kristallphysik“ (Leipzig 1910).
- 12) Vgl. Sommerfeld, A., „Vorlesungen“ Bd. 2, S. 69. (Leipzig, 1945).
- 13) vgl. etwa W. Voigt, „Thermodynamik“ Bd. 1, Kap. IV. (Leipzig, 1903).
- 14) Päsler, M., Z. Phys. **124**, 105 (1947).
- 15) Päsler, M., Ann. Phys. **6** (4), 14 (1948).

16) Schreuer, E., Z. Phys. **131**, 619 (1952).

17) Rötger, H., Glastechn. Ber. **19**, 192 (1941).

18) Eine Zusammenstellung der wichtigsten diese Frage behandelnden Arbeiten findet sich in den *Fiat-Reviews*, Bd. 8: Physik der festen Körper, Teil 1, Nr. 25.

19) Über den augenblicklichen Stand dieser Theorie vgl. etwa das Buch von S. R. de Groot: „Thermodynamics of irreversible Processes“ (Amsterdam, 1951).

Diskussionsbemerkungen:

Umstätter (Berlin): Kautschuk hat einen negativen thermoelastischen Effekt, er zeigt das entgegengesetzte Phänomen, wie es die normalen Körper zeigen, d. h. er kühlt sich ab bei Kompression und erwärmt sich bei Dehnung. Nun ist es möglich, Mischkörper zu erzeugen, die in einem ganz bestimmten Temperaturbereich den Koeffizienten Null zeigen. Wie wirkt sich das in Ihrer Theorie aus? Würde das bedeuten, daß dann, wenn der thermoelastische Effekt Null ist, auch die Dämpfung verschwindend klein ist?

Päsler: Ja, das würde es genau bedeuten. An solchen Materialien müßte tatsächlich — der Theorie nach — die Dämpfung verschwinden, wenn der thermoelastische Effekt allein wirksam wäre. Aber ich sagte ja schon, daß es noch andere Ursachen gibt, deren Auswirkung größenordnungsmäßig kleiner ist, so daß sie überdeckt werden und man daher in dem vorher genannten Bereich den thermoelastischen Effekt als die Hauptursache ansehen kann, also schlechthin von thermischer Dämpfung spricht. Wenn das die einzige Ursache wäre, dann müßte bei Substanzen, die eine Wärmeleitfähigkeit $\eta = 0$ haben, eine ungedämpfte Schwingung doch möglich sein.

Umstätter (Berlin): Es wird eine Restdämpfung immer übrig bleiben.

Päsler: Ja. Eine derartige Restdämpfung ist bei isothermen Schwingungen auch experimentell von H. Rötger und K. Schuster gefunden und untersucht worden. Es hat sich dabei herausgestellt, daß hier sicher nicht der Wärmeeffekt, also Energietransport, sondern Massetransport (Materiediffusion) als Ursache anzusehen ist. Wahrscheinlich wird außerdem noch Impuls-Transport wirksam sein. Bezüglich der physikalischen Konstanten werden also im theoretischen Ergebnis neben dem Wärmeleitvermögen noch die Diffusionskonstante und der Viskositätskoeffizient zusätzlich eingehen. Es müßte demnach jegliche innere Reibung verschwinden, wenn alle drei Konstanten gleichzeitig Null sind. Dies läßt sich wohl kaum erreichen.

Umstätter (Berlin): Bei der Viskosität wird sie auf keinen Fall verschwinden. — Wenn wir zunächst an Kautschuk und Metalle denken, würden wir auf eine

Art metallkeramisches Konglomerat kommen, wenn wir einen solchen Körper darstellen wollten, und wären mitten im Gebiet der Kunststoffe. Dort werden ja die Erscheinungen ohnehin von der Viskosität sehr stark beherrscht.

Päsler: Noch eine andere Bemerkung: Alles, was bisher bemerkt wurde, gilt ausschließlich für die festen Körper, denn ich sagte ja bereits, daß die allgemeine Überlegung davon ausging, daß sie die Grundgleichungen der Elastomechanik, also insbesondere die Elastizitätstheorie der festen Körper als Ausgangspunkt wählte. Kautschuk kann man wohl nicht mehr dazu rechnen; also würde zumindest mit größter Vorsicht das Ergebnis auf nichtfeste Körper zu übertragen sein. Es steht auch bisher in allen Veröffentlichungen in der Überschrift: Thermische Dämpfung fester Körper. Weiter — d. h. zu dem Verhalten flüssiger oder gasförmiger Körper — ist man wohl noch nicht gekommen.

Umstätter (Berlin): Man nennt ja den idealen festen Körper den, der die Relaxationszeit ∞ hat. Wenn man in das Gebiet der Kunststoffe kommt, gelangt man in den Bereich der Relaxationszeiten, die mit unserem Lebensrhythmus kommensurabel werden. Bei mechanischer Verformung gelten die Debye-Therme für äußerst kleine Schwingungsamplituden, ähnlich den Erscheinungen bei der dielektrischen Dispersion. Man beansprucht das Material niemals mit beliebig kleinen Amplituden, und das ist natürlich ein Nachteil dieser Theorie. Wir sind in der Materialprüfung genötigt, bis zu den Verformungsintensitäten heraufzugehen, bei denen sich schon die Struktur verändert, und das ist unser eigentliches Problem.

Ubbelohde (Düsseldorf): Ich begrüße diesen Vortrag, besonders als Einleitung zu unserer heutigen Tagung, außerordentlich. Wir stehen ja auf einem Gebiet, das extrem differenziert ist, und ich freue mich, daß — wie aus diesem Vortrag hervorgeht — gewisse übergeordnete Gesichtspunkte, die sehr weit greifen, gefunden wurden. Sie werden gewissermaßen ein Leitmotiv sein für manche Gedanken, die sich aus den einzelnen Untersuchungen, die hier vorgetragen werden, ergeben.

F. H. Müller (Marburg/Lahn) (nachträglich, schriftlich): Den Ursachen nach wäre am ehesten das Verschwinden des thermoelastischen Effektes bei geeigneter hornartiger Struktur zu erwarten. In diesem Falle aber ist sicher noch Difusionsdämpfung zu erwarten. Das Verschwinden eines thermoelastischen Effektes ist im übrigen nicht gleichbedeutend mit dem Verschwinden der Wärmeleitfähigkeit. Nur umgekehrt würde für die Wärmeleitfähigkeit Null stets die thermoelastische Dämpfung verschwinden (Unterschiede: notwendige und hinreichende Bedingung).

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Stockholm, Schweden

Über rheologische Relaxationsprozesse*)

Von J. Kubát

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 23. November 1952)

1. Einleitung

Aus der Form der üblichen rheologischen Relaxationsgleichungen schließend, kann man zwischen zwei Grenzfällen des Relaxationsverhaltens konstant verformter Körper unterscheiden. Der erste ist die ideale oder Maxwellsche Relaxation, der andere ist die durch eine lineare Beziehung zwischen der Spannung und dem Logarithmus der Zeit gekennzeichnete Relaxation. Folgende zwei Gleichungen stellen dann die entsprechende Zeitabhängigkeit der Spannung dar:

Der Ansatz von Maxwell (1):

$$f = f(0) e^{-kt}, \quad [1]$$

der empirische Ausdruck von Trouton und Rankine (2):**)

$$f = f(0) - a^{-1} \cdot \log t \quad [2]$$

f = Spannung; t = Zeit; $\dot{f} = df/dt$, kurz Geschwindigkeit genannt, k , a = Konstanten.

Der Maxwellsche Ansatz wird nur selten durch Beobachtungsergebnisse bestätigt. Im allgemeinen gehorchen ihm Entspannungen an leicht deformierbaren Stoffen, beispielsweise an Gelatinegelen kleiner Konzentration (3) oder an gewöhnlichem Brotteig (4). Dem empirischen Ausdruck von Trouton und Rankine gehorchen dagegen Entspannungen an verschiedensten festen Stoffen, wie an Natur- und Kunstkautschuk (5), Textilfasern (6), Papier (7), Glas (8), Blei (2) und auch an Gelatinegelen höherer Konzentration (9).

In vorliegender Arbeit wird versucht, die erwähnten Grenzfälle des Relaxationsverhaltens in einer einfachen phänomeno-

logischen Relaxationsformel zusammenzufassen. Diese Formel wird zuerst aus einfachen statistischen Überlegungen gewonnen, wobei der Entspannungsverlauf als eine Zeitverteilung von Spannungssprüngen betrachtet wird. Die durch diese Methode erzielte Übereinstimmung mit beobachteten Relaxationsvorgängen ist gut. Die statistische Ableitung der neuen Formel ist rein formal und nach den üblichen Verfahren der statistischen Thermodynamik ausgeführt (11). Vor allem soll damit der enge Zusammenhang dieser Formel mit dem Maxwellschen Ansatz gezeigt werden. Andererseits kann die neue Gleichung durch einfache Extrapolation der experimentell wohlbegründeten empirischen Beziehungen [1] und [2] oder [10] erhalten werden, wodurch man gleichzeitig von jeder Willkür bei der Ableitung dieser Formel unabhängig wird.

2. Die Spannungsrelaxation als Zeitverteilung von Spannungssprüngen

a) Die Maxwellsche Relaxation

Man betrachte das Verhalten eines Relaxationsmodells, das in bezug auf die sprunghafte Natur des Spannungsabklingens dem reaktionskinetischen Modell von Eyring (10) ähnlich ist. Die gesamte Spannungsabnahme soll nämlich aus einer großen Zahl N von kleinen gleichgroßen Spannungssprüngen bestehen. Dementsprechend ist ein Entspannungsverlauf definiert, wenn die jedem Zeitintervall dt gehörende Zahl der Sprünge bekannt ist. Diese Anzahl ist der Geschwindigkeit des Spannungsabklingens proportional, wobei diese Geschwindigkeit als eine positive Größe betrachtet wird. Die N Sprünge sollen jetzt auf die Zeitkoordinate so verteilt werden, daß sich mit Erfahrung in Einklang stehende Relaxationen ergeben. Hier wird die Methode der wahrscheinlichsten Verteilung auf den irreversiblen Ablauf einer Relaxation angewandt. Jedem Verlauf, d. h. jeder Zeitverteilung wird eine Wahrscheinlichkeit P zugeschrieben, die in derselben Weise definiert wird wie die thermodynamische Wahrscheinlichkeit eines Gleichgewichtssystems. Dann ist die Wahrscheinlichkeit

*) Vorgetragen auf der Rheologie-Tagung Berlin, September 1952, unter dem Titel „Die nicht-Maxwellsche Spannungsrelaxation als ein statistisches Problem“.

**) Dieser Ausdruck stellt nur eine der von den erwähnten Verfassern aufgestellten Gleichungen dar. Die variierende Form derartiger Gleichungen ist auf die empirische Art der Ableitung zurückzuführen. Ein anderer von denselben Verfassern aufgestellter Ausdruck ist:

$$f = f(0) - A \log(Bt + 1)$$

Dieser wird hier zwecks Vergleichs mit einer in vorliegender Arbeit abzuleitenden Relaxationsgleichung wiedergegeben (Gl. [14] des Textes).

eines Relaxationsverlaufes gleich der Anzahl der Komplexionen (Elementarverläufe), die diesen Verlauf ergeben (11). Das Relaxationsmodell soll nach demselben Schema relaxieren, nach dem die Komplexionen einer Gleichgewichtsverteilung gezählt werden. Den irreversiblen Entspannungsverlauf stellt man sich dann als einen momentanen Durchschnitt einer Gleichgewichtsverteilung vor.

Weiter wird jedem Zeitintervall eine Struktur zugemessen. Das Zeitniveau zwischen t_i und $t_i + dt$ soll aus g_i Zeitzellen bestehen, auf die sich die Sprünge verteilen können. Alle Zellen sollen für das Eintreffen eines Sprunges gleichwahrscheinlich sein, d. h. die einzelnen Komplexionen einer Verteilung sind a priori gleichwahrscheinlich. Diese Eigenschaft der Zellen ist, wie unten gezeigt wird, für einen Maxwell'schen Verlauf charakteristisch.

Die angenommene Wahrscheinlichkeit P einer Relaxation ist nach den Regeln der Statistik (11)

$$P = N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}, \quad [3]$$

wo n_i für die Sprungzahl des i -ten Intervalls steht. Die wahrscheinlichste Relaxation ist durch $\delta P = 0$ gekennzeichnet. Um aus dieser Bedingung eine mögliche Verteilung zu erhalten, müssen noch folgende zwei Variationsgleichungen beachtet werden:

$$\sum_i \delta n_i = 0 \quad [4]$$

$$\sum_i t_i \delta n_i = 0 \quad [5]$$

Gl. [4] ist ein Ausdruck für die Konstanz der totalen Sprungzahl N , Gl. [5] für die Konstanz der Zeitsumme $\sum_i t_i n_i^*$. Durch

die Bedingung $\delta P = 0$ zusammen mit den Einschränkungen [4] und [5] erhält man für die gesuchte Verteilung

$$n_i = g_i e^{-\alpha - \beta t_i} \quad [6]$$

wo α und β Konstanten sind. Die Konstante α wird durch die Bedingung $\sum_i n_i = N$ bestimmt. Die Konstante β ist der Kehrwert der Relaxationszeit. Dabei kommt dieser Größe die Bedeutung des Verteilungsmoduls zu. Weiter soll wegen der Linearität dieser Verteilung die Größe g

von der Zeit unabhängig sein. Die Gleichung [6] ist dann mit dem Maxwell'schen Ausdruck identisch.

b) Die Nicht-Maxwell'sche Relaxation

Bei einer Maxwell'schen Relaxation verteilen sich die hypothetischen Sprünge auf die a priori konstant wahrscheinlichen Zellen der Zeitkoordinate, ohne einander zu stören. Jetzt entsteht die Frage, ob man mit Hilfe zusätzlicher Annahmen eine Zeitverteilung erhalten kann, die den beobachteten nicht-Maxwell'schen Entspannungen entspricht. Die gesuchte Verteilung soll den Maxwell'schen Ansatz als einen Spezialfall enthalten. Weiter soll die Größe der Sprünge während des Verlaufes konstant bleiben und die Gleichungen [4] und [5] sollen ihre Gültigkeit behalten. Andererseits muß auf die konstante a-priori-Wahrscheinlichkeit der Zeitzellen verzichtet werden. Es besteht aber die Möglichkeit, jede Veränderung dieser Wahrscheinlichkeit als eine gegenseitige Beeinflussung der Spannungssprünge längs der Zeitkoordinate aufzufassen. Mit dem idealen Fall verglichen kann ein Sprung also nicht in eine beliebige Zelle einfallen, sondern wird bei seiner Verteilung durch noch unverteilte Sprünge gestört.

Um dieser gegenseitigen zeitlichen Störung Rechnung zu tragen, wird jedem Spannungssprung versuchsweise ein konstantes Eigenvolumen v auf der Zeitkoordinate zugeschrieben. Dieses entspricht offensichtlich der einfachst möglichen gegenseitigen Störung der Sprünge längs der Zeitkoordinate. Die a-priori-Wahrscheinlichkeit einer m -mal besetzten Zelle ist dann proportional zu

$$1 - m v.$$

Diese Größe entspricht dem noch freien Raum einer Zelle, der dem $(m+1)$ -ten Sprung zur Verfügung steht. Ist das Eigenvolumen v positiv, verdrängen die Sprünge einander aus den Zellen, ist v negativ, häufen sie sich darin an. Bei Beachtung dieses Volumeffektes gibt die übliche Komplexionenabzählung zusammen mit Gleichungen [4] und [5] für die entsprechende Zeitverteilung der Spannungssprünge:

$$n_i = \frac{g}{e^{\alpha + \beta t_i} + v} \quad [7]$$

Da die Zahl n_i der Geschwindigkeit $\dot{f}$ proportional ist, erhält man nach Elimination von α folgenden Ausdruck für die Zeitabhängigkeit von $\dot{f}$:

*) Man vergleiche mit der entsprechenden Energiesumme einer Energieverteilung. Jedoch ist im vorliegenden Fall die Konstanz dieser Summe durch andere Ursachen bedingt. Die Zeitsumme ist der durch die Linien $f = 0$ und $t = 0$ begrenzten Fläche unter der Relaxationskurve proportional.

$$\dot{f} = \left[\frac{c}{f(0) - v} \right] e^{\beta t} + v \quad [8]$$

Hier ist c eine Konstante von der Dimension einer Geschwindigkeit und $f(0)$ die Anfangsgeschwindigkeit.

Die Gl. [8] verhält sich zu der Gl. [1] wie eine quantenstatistische Verteilung gegenüber der Boltzmannschen. Tatsächlich ist in beiden Fällen das konstante Volumen der Verteilungselemente im Phasenraum ein Ausdruck für deren einfachste mögliche gegenseitige Störung (11).

Die Spannungsabhängigkeit der Geschwindigkeit $\dot{f}$ ergibt sich aus der Gl. [8] zu

$$\dot{f} = \frac{c}{v} (1 - e^{-\beta v f / c}) \quad [9]$$

Der linearen Beziehung des idealen Falls entspricht hier eine exponentiale Spannungsabhängigkeit der Geschwindigkeit $\dot{f}$.

Im nächsten Abschnitt wird die praktische Anwendbarkeit der phänomenologischen Gleichungen [8] und [9] untersucht.

3. Die Anwendbarkeit der Relaxationsgleichung [8]

Die gebräuchlichen Ausdrücke für die Spannungsabhängigkeit der Geschwindigkeit $\dot{f}$ gehen bekanntlich für genügend hohe Spannungen in folgende Gleichung über:

$$\dot{f} = b e^{a f} \quad [10]$$

Diese Gleichung stellt nur eine andere Schreibweise der Troutonschen Beziehung dar. Weiter ist sie mit der $\sinh$ -Formel von Eyring (10) für $f > 1/a$ identisch. Auch die oben aus statistischen Betrachtungen gewonnene Gl. [9] wird bei großen Werten des Exponenten mit dieser Gleichung identisch. Diese asymptotische Ähnlichkeit der experimentell wohl bewiesenen Beziehung [10] mit unserer Gleichung [9] gestattet es, die Konstanten β , c und v durch die zwei empirischen Konstanten a und b zu ersetzen. Gleichzeitig kann man die Bedeutung der Größen a und b im Sinne der statistischen Methode untersuchen. Mit diesen Konstanten geschrieben erhalten die Gleichungen [8] und [9] folgende Form:

*) In jener Arbeit wurde die Geschwindigkeit $\dot{f}$ als eine negative Größe betrachtet, wie das auch sonst üblich ist. Dadurch sind die scheinbar verschiedenen Vorzeichen des Eigenvolumens im Vergleich mit vorliegendem Fall bedingt. Andererseits ist es leicht einzusehen, daß die Größe v negativ sein muß, was sich auch aus einer Betrachtung des Relaxationsmechanismus ergibt.

$$\dot{f} = \frac{b}{[b/\dot{f}(0) + 1] e^{a b t} - 1} \quad [11]$$

$$\dot{f} = b (e^{a f} - 1) \quad [12]$$

Dazu kann bemerkt werden, daß Tyte (12) einen der Gl. [12] entsprechenden Ausdruck für die zeitlich unabhängige Kriechgeschwindigkeit polykristallinen Zinns aufgestellt hat. Selbst hat der Verf. (7) mit Hilfe der zuerst empirisch aufgestellten Gleichung [12] die Entspannung an Papier wiedergeben können.*)

Die Gleichungen [11] und [12] stellen das für praktische Zwecke anwendbare Resultat unserer statistischen Überlegungen dar. Wie aus dem Vergleich dieser Gleichungen mit den ursprünglichen Gleichungen [8] und [9] hervorgeht, stellt sich der Übergang zu den zwei empirischen Konstanten a und b folgendermaßen dar:

1. Die Relaxationszeit ist der Kehrwert des Produktes ab .
2. Das in Zeitzellen gerechnete Eigenvolumen eines Sprunges auf der Zeitkoordinate ist -1 . Das negative Vorzeichen hat einen erfahrungsmäßigen Effekt auf $\dot{f}$. Diese Größe fällt nämlich mit der Zeit immer schneller ab als bei einem idealen Verlauf.
3. Die mittlere Besetzungszahl einer Zelle ist $\dot{f}/b$. Allgemein gilt, daß bei idealen Prozessen die Besetzungszahl der Zellen klein ist. Andererseits ist während eines großen Teils des Verlaufs der gewöhnlich beobachteten Entspannungen das Verhältnis $\dot{f}/b$ groß, so daß der Kehrwert davon gegen 1 in der Gleichung [8] vernachlässigt werden kann. In diesem Bereich sind derartige Entspannungen zeitlich fast vollständig „entartet“.

Es wird nun die der Gl. [11] entsprechende Zeitabhängigkeit der Spannung betrachtet und gezeigt, daß diese Abhängigkeit in einem begrenzten Zeitbereich den üblichen f -log t -Beziehungen genau entspricht. Für kleine Werte des Exponenten der Gl. [11] gilt nämlich

$$\dot{f} = \frac{\dot{f}(0)}{Bt + 1} \quad [13]$$

oder integriert

$$f = f(0) - A \log(Bt + 1) \quad [14]$$

wobei die Konstanten A und B durch $\dot{f}(0)/[a\dot{f}(0) - b]$ bzw. $a[\dot{f}(0) + b]$ zu ersetzen sind. Man sieht, daß die letzte Gleichung mit einer der von Trouton und Rankine vorgeschlagenen Relaxationsgleichungen identisch ist (siehe Abschnitt 1, entsprechende Fußnote).

Andererseits geht unsere Formel [11] für genügend große Werte des Exponenten in den Maxwell'schen Ansatz über. Es ist also möglich, die beiden Grenzfälle des Relaxationsverhaltens durch die Formel [11] auszudrücken. Zunächst erst gilt das nur, wenn diese Grenzfälle gesondert betrachtet werden. Andererseits gibt es bei jeder Entspannung, die am Anfang der Messung durch den Ausdruck [2] oder [10] gekennzeichnet ist, einen Übergang zwischen den Gültigkeitsbereichen der Gleichungen [2] und [1], da bekanntlich jede Relaxation in ihrem Endstadium ideal verläuft. Es wird nun an Hand einer von Trouton und Rankine (2) an Blei beobachteten Entspannungskurve gezeigt, daß dieser Übergang nach dem vorliegenden Verfahren gut wiedergegeben werden kann.

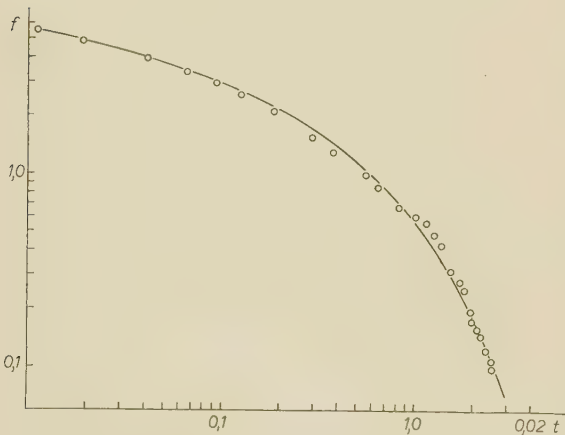


Abb. 1. Entspannung an Blei nach Trouton und Rankine
(l. c. Tafel XV, Kurve VIII.)
o = beobachtet, — = nach vorl. Methode
Totale Meßdauer 5 Tage

In Abb. 1 wird der erwähnte Entspannungsverlauf mit der aus der Gl. [15] gewonnenen Kurve verglichen. Diese Gleichung wurde erhalten durch Gleichsetzen der rechten Seiten der Gleichungen [11] und [12] und Vernachlässigen des Verhältnisses $b/\dot{f}(0)$ gegen 1. Sie lautet:

$$e^{-1.06f} + e^{-0.0196t} = 1 \quad [15]$$

Die Angaben der Spannung und der Zeit verstehen sich in Zentimetern der entsprechenden Koordinaten des Literaturdiagrammes. Die Konstante a und die Relaxationszeit $1/ab$ wurden aus den $\log \dot{f} - \dot{f}$ - bzw. $\log t - t$ -Diagrammen bestimmt. Dieser Entspannungsverlauf beginnt nach etwa 50 Stunden mit einer Relaxationszeit von 51 Stunden ideal zu verlaufen.

Die periodische Streuung der Versuchspunkte ist ganz auf die Ungenauigkeit der

Meßanordnung zurückzuführen. Die vorliegende Methode vermag also sowohl den stark anomalen Anfangsteil als auch den ideal verlaufenden Endteil der erwähnten Relaxationskurve gleichzeitig wiederzugeben.

4. Relaxationsgleichung [11] als Extrapolation des Maxwell'schen Ansatzes und der f -log- t Beziehung

Zum Schluß wird gezeigt, daß die oben auf statistischem Wege abgeleitete Relaxationsformel [11] auch aus folgender einfacher Überlegung gewonnen werden kann. Wie im vorigen Abschnitt und in der Einleitung auseinandergesetzt wurde, stellen die Gleichungen [1] und [2] oder [10] zwei Grenzesetze dar, deren allgemeine Bedeutung experimentell wohl bewiesen ist. Sie sind Integrale der Differentialgleichungen

$$\frac{d\dot{f}}{dt} = -ab\dot{f} \quad k = ab \quad [16]$$

und

$$\frac{d\dot{f}}{dt} = -a\dot{f}^2 \quad [17]$$

Das Integral der Summe dieser Differentialgleichungen ist nun mit der oben abgeleiteten Relaxationsgleichung [11] identisch, was andererseits durch Differenzieren dieser Gleichung leicht zu zeigen ist. Unsere Formel [11] ist darnach eine einfache Extrapolation des Maxwell'schen Ansatzes und der dazu formelmäßig gegenständlichen f -log- t -Beziehung. Dieses Extrapolationsverfahren ist vom physikalischen Standpunkt aus einwandfrei und nicht durch unprüfbare Annahmen behaftet. Gleichzeitig werden die erwähnten zwei Grenzfälle des Relaxationsverhaltens in eine natürliche Beziehung zueinander gebracht.

Zusammenfassung

Die rheologische Anwendbarkeit folgender Relaxationsformel wird untersucht:

$$\dot{f} = \frac{b}{[b/\dot{f}(0) + 1] e^{abt} - 1}$$

wobei $\dot{f}$ die Geschwindigkeit des Spannungsabnahme, t die Zeit und a und b zwei Konstanten sind. Die sich daraus ergebenden asymptotischen Näherungen für die Zeitabhängigkeit der Spannung, nämlich

$$\log \dot{f} \sim t \quad \text{für } t > 1/ab$$

und

$$\dot{f} \sim \log t \quad \text{für } t < 1/ab$$

sind experimentell wohl begründet. Diese Relaxationsformel läßt sich in formaler Weise auf statistischem Weg gewinnen, wobei die in der Quantenstatistik üblichen Methoden angewandt werden. Dadurch kommt auch der enge Zusammenhang mit dem Maxwell'schen An-

satz zum Ausdruck. Andererseits ist diese Formel eine einfache Extrapolation des Maxwellschen Ansatzes und der üblichen linearen Beziehung zwischen der Spannung und dem Logarithmus der Zeit.

Literatur

- 1) Maxwell, C., Phil. Mag. (4) **35**, 134 (1868).
- 2) Trouton F. T. und A. O. Rankine, Phil. Mag. (6), **8**, 538 (1904).
- 3) Schwedoff, T., J. de Phys. (2), **8**, 341 (1889); Rebinder, P. A. und Mitarb., Kolloid-Journal (russ.) **11**, 8 (1949).
- 4) Schofield, R. K. und Scott Blair, G. W., Proc. Roy. Soc. Lond. A **138**, 707 (1932).
- 5) Phillips, P., Proc. Phys. Soc. **19**, 491 (1903–5); Brenschede, W., Kolloid-Z. **104**, 1 (1943); Wildschut, A. J., Physica **10**, 571 (1943).
- 6) Finch, R. B., Text. Res. J. **18**, 237 (1948).
- 7) Kubát, J., Naturwiss. **39**, 107 (1952).
- 8) Phillips, P., Proc. Phys. Soc. **19**, 498 (1903–5).
- 9) Rankine, A. O., Phil. Mag. (6), **11**, 447 (1906).
- 10) Tobolsky, A. und H. Eyring, J. Chem. Phys. **11**, 125 (1943).
- 11) Brillouin, L., Die Quantenstatistik (Berlin 1931), Kap. 6.
- 12) Tyte, L. C. usw., Proc. Phys. Soc. **50**, 153, 311 (1938).

Diskussionsbemerkungen:

Umstätter (Berlin): Wenn ich recht verstanden habe, so glauben Sie, auch mit einer einzigen Relaxationsdauer diese Relaxationsprozesse beschreiben zu können.

Gross (Rio de Janeiro): Ich sehe eigentlich keine Gegensätzlichkeit, sondern eine Erweiterung so wie noch der Eyringsche Ansatz über die lineare Theorie hinausgeht. Andererseits tritt die Schwierigkeit auf: wie kommt man weiter, wie kann man die übrigen Er-

scheinungen berechnen. Zweifellos ist diese Formel recht allgemein, d. h. sie enthält als einen Grenzfall das exponentielle und als anderen das logarithmische Gesetz.

F. H. Müller (Marburg/Lahn) (nachträglich schriftlich): Die Wahrscheinlichkeit für den Eintritt von Platzwechseln miteinander zu koppeln, halte ich auch für durchaus richtig. Abweichungen von der linearen Theorie kommen eben—leider—bei mechanischen Verformungen sehr bald ins Spiel (Vergl. hierzu Kolloid-Z. **120**, 119 (1951). Naturgemäß gibt dies für eine Behandlung erhöhte Schwierigkeiten.

Bei einem am 5. Sept. 1952 in Zürich gehaltenen Vortrag (wird im Schweizer Archiv erscheinen) über das plastisch-elastische Verhalten von Hochpolymeren habe ich versucht, die Abweichung der Relaxation vom exponentiellen Ablauf so zu diskutieren, daß die Aktivierungsenergie für den Platzwechselmechanismus von der vorhandenen Vorordnung abhängig ist: Platzwechsel sind häufiger bei stärkerer Vorordnung. Während man bisher eine nicht exponentielle Relaxation lediglich auf ein Relaxationspektrum, auf die Anwesenheit einer Reihe verschiedener Zusammenhaltsmechanismen mit Verschiedenen Relaxationszeiten zurückführte, könnte man im anderen Extrem den Verlauf mit einem einzigen Zusammenhaltsmechanismus, aber mit von dem momentan vorhandenen Ordnungszustand abhängiger Relaxationszeit diskutieren. Die Wahrheit liegt zweifellos in der Mitte, d. h. neben Ordnungsabhängigkeit der Aktivierungsgrößen auch gewisse spektrale Verschiebung, wenigstens im allgemeinen. Es bedeutet allerdings eine Schwierigkeit bei einer solchen Diskussion, zu entscheiden, was weiter der spektralen Verteilung und was der Änderung der Rel.-Zeiten des einzelnen Mechanismus mit der Verformung zugeschrieben werden soll.

Im übrigen scheint mir diese letztere Betrachtungsweise durchaus analog zu den hier vom Vortragenden gegebenen sehr allgemeinen Ausführungen zu sein.

The University of Durham, England

Das Fließen viskoelastischer Flüssigkeiten*)

Von J. E. Caffyn

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 5. November 1952)

Wir verdanken den Begriff der viskoelastischen Flüssigkeiten dem Engländer Maxwell, der für eine Flüssigkeit annahm, daß deren rheologische Zustandsgleichung in der Form geschrieben werden kann:

$$p + \lambda \dot{p} = \epsilon \dot{e} \quad [1]$$

Darin bedeuten p die Spannung, e die Dehnung, und λ und ϵ sind Stoffkonstanten, wobei der Punkt ($\cdot$) die Ableitung nach der Zeit darstellt. Stoffe dieser Art, die aber nicht unbedingt durch [1] bestimmt zu sein brauchen, zeigen einige höchst bemerkenswerte Eigenschaften, wie von Weissenberg (1), Merrington (2) und Bungen-

berg de Jong (3) unter anderen gezeigt wurde.

Diese Phänomene stellen ein schwieriges Problem für den theoretischen Rheologen dar. Ich möchte deshalb die Möglichkeit betrachten, eine theoretische Behandlung dieser Eigenschaften unter Gebrauch der Nuttingschen Gleichung zu entwickeln. Diese Gleichung geschichtlich empirischen Ursprungs sagt aus, daß

$$e = \psi^{-1} p \beta t^k \quad [2]$$

ist. Hierbei haben p und e ihre obige Bedeutung, ψ , β , k sind Stoffkonstanten und t die Zeit. Nun haben Caffyn und Scott-Blair (4) herausgestellt, daß die Nuttingsche Gleichung in der Form

*) Vorgetragen auf der Rheologie-Tagung Berlin, September 1951.

$$\left[\frac{\partial^k e}{\partial t^k} = \psi^{-1} p^\beta \overline{k+1} \right] \quad [3]$$

geschrieben werden kann, wobei der Ausdruck $\left[\frac{\partial^k e}{\partial t^k} \right]$ für die k -te gebrochene Ableitung von e nach t steht und $\overline{k+1}$ die Gammafunktion ist, gegeben durch die Gleichung:

$$\overline{k+1} = \int_0^\infty \exp. [-x] x^k dx. \quad [4]$$

Nach Riemanns (5) Studentenarbeiten nimmt Gleichung [3] folgende Form an:

$$e = \frac{\overline{k+1}}{\overline{k}} \int_0^t \psi^{-1} (t-x)^{k-1} p^\beta(x) dx \quad [5]$$

mit x als Integrationsvariante. Setzen wir nun die Variante x einer Zeit T gleich, wie von P. White (6) vorgeschlagen, so wird aus Gleichung [5]

$$e = \frac{\overline{k+1}}{\overline{k}} \int_0^t \psi^{-1} (t-T)^{k-1} p^\beta(T) dT \quad [6]$$

und wir sehen sofort, daß diese Gleichung diejenige einer Substanz ist, die eine Nachwirkungsfunktion der Form $(t-T)^{k-1}$ hat. Weiter hat Gl. [6] den Vorteil, daß Probleme angegriffen werden können, in denen die Spannung eine Funktion der Zeit ist, vorausgesetzt, daß die sich dabei ergebende Integralgleichung gelöst werden kann. Es ist interessant, diese Schreibweise der Nuttingschen Gleichung mit der Spannung-Dehnungs-Beziehung eines festen Stoffes von Kelvin zu vergleichen, die durch

$$p = \gamma e + \eta \dot{e} \quad [7]$$

bestimmt ist, worin γ der Elastizitätsmodul und η der Koeffizient der Viskosität ist.

Die Auflösung von Gl. [7] heißt

$$e = \frac{1}{\eta} \int_0^t p(T) \exp. \left[-\frac{\gamma}{\eta} (t-T) \right] dT \quad [8]$$

und zeigt, daß ein fester Stoff nach der von Kelvin definierten Art eine exponentielle Nachwirkungsfunktion hat. Man zieht deshalb notwendig daraus den Schluß, daß es einfacher sein würde, eine Theorie viskoelastischer Flüssigkeiten zu entwickeln, entweder durch Verallgemeinern der Newtonschen Flüssigkeit oder durch Betrachtung von Überlagerungen viskoser und elastischer Eigenschaften, das heißt einer Newtonschen Flüssigkeit u. eines Hooke-

schen festen Stoffes. Truesdale (7) hat einen ziemlich erschöpfenden Überblick gegeben über Versuche, die angestellt worden sind, um auf diesem Wege zu einem allgemeinen Schluß zu kommen. Ich möchte jedoch nur die neueren Arbeiten von Oldroyd (8), Reiner (9) und Rivlin (10) betrachten, die sowohl zum Fortschritt der allgemeinen Theorie beitrugen als auch einige praktische Probleme lösten. Trotz der verschiedenen Ausgangspunkte dieser Autoren (7 bis 10) haben sie beide den Weissenbergschen Effekt vorausgesagt.

Es ist klar, daß wir für die Lösung besonderer Probleme, die das Fließen eines Stoffes betreffen, die Bewegungsgleichungen der Flüssigkeit und die rheologische Zustandsgleichung in Tensorform benötigen, d. h., wir müssen eine Beziehung spezifizieren von der Form

$$p_k^i = f(e_k^i, \dot{e}_k^i, \ddot{e}_k^i) \quad [9]$$

Reiner-Rivlin treten an dieses Problem mit dem Versuch einer Verallgemeinerung der Newtonschen Flüssigkeit heran, indem man p_k^i als eine Reihe in $\dot{e}_k^i$ folgendermaßen schreibt:

$$p_k^i = F_1 \delta_k^i + F_2 \dot{e}_k^i + F_3 \dot{e}_j^i \dot{e}_k^j \quad [10]$$

wobei F_1 , F_2 und F_3 Funktionen der Tensorinvarianten im Verhältnis zum Dehnungstensor sind. Nun kann gezeigt werden, daß diese Reihe vermöge der Cayley-Hamilton-Gleichung der Matrizen-theorie konvergiert und daher

$$p_k^i = G_1 \delta_k^i + G_2 \dot{e}_k^i + G_3 \dot{e}_j^i \dot{e}_k^j \quad [11]$$

gilt.

Wie Truesdale (11) betont hat, zeigt eine reine Dimensionsbetrachtung, daß das Verhältnis G_3/G_2 die Dimension von T hat, und daß daher diese verallgemeinerte Newtonsche Flüssigkeit eine natürliche Zeitskala und eine natürliche Eigenelastizität hat.

Wir wollen nun nach Reiner (12) das Fließen einer solchen Flüssigkeit durch eine Kapillare vom Radius R und der Länge L betrachten. Nehmen wir zylindrische Polarkoordinaten r , φ und z , so können wir annehmen

$$u_r = u_\varphi = 0, u_z = f(r).$$

Indem wir dann den Fließtensor an Stelle der Ableitung des Dehnungstensors schreiben, erhalten wir

$$\dot{e}_k^i - \frac{D}{Dt} e_k^i = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial u^k}{\partial x^i} + \frac{\partial u^i}{\partial x^k} \right] - f_k^i \quad [12]$$

und daraus folgt

$$f_k^i = \begin{vmatrix} 0 & 0 & A \\ 0 & 0 & 0 \\ A & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad [13]$$

und auch

$$f_j^i f_k^j = \begin{vmatrix} A^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A^2 \end{vmatrix}, \quad [14]$$

wobei

$$A = \frac{1}{2} \frac{\partial f(r)}{\partial r}.$$

Aus Gl. [11] ist nun

$$p_k^i = \begin{vmatrix} G_1 + G_3 A^2 & 0 & G_2 A \\ 0 & G_1 & 0 \\ G_2 A & 0 & G_1 + G_3 A^2 \end{vmatrix}. \quad [15]$$

Wenn wir nun p_k^i in den Bewegungsgleichungen ersetzen, dann kann die Abhängigkeit von A und G von den Koordinaten gefunden werden. Wir erhalten endlich

$$A = \frac{1}{2} \frac{\partial f(r)}{\partial r} = \frac{-Br}{G_2}. \quad [16]$$

und

$$p_k^i = \begin{vmatrix} E - Bz + \frac{5}{2} \cdot \frac{G_3}{G_2^2} B^2 r^2 & 0 & -2Br \\ 0 & E - Bz - \frac{3}{2} \cdot \frac{G_3}{G_2^2} B^2 r^2 & 0 \\ -2rB & 0 & E - Bz + \frac{5}{2} \cdot \frac{G_3}{G_2^2} B^2 r^2 \end{vmatrix}, \quad [17]$$

wobei E und B Konstanten sind, welche durch die Grenzbedingungen bestimmt sind. So ist unter diesen Bedingungen parabolischer Fluß möglich, aber es entstehen zusätzliche Spannungen, die im Fall einer Newtonschen Flüssigkeit nicht vorhanden sind.

Oldroyd geht so vor, daß er Gleichungen von der Form

$$\left[1 + \lambda \frac{D}{Dt}\right] pik = 2\mu \left[1 + T \frac{D}{Dt}\right] eik \quad [18]$$

entwickelt. Dabei taucht jedoch eine Schwierigkeit auf. Wir haben, wie schon bekannt,

$$eik = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial \omega^k}{\partial x^i} + \frac{\partial \omega^i}{\partial x^k} \right] \quad [19]$$

für den Fall einer infinitesimalen Dehnung, worin ω^i die Verschiebung des i -ten Teilchens in der i -ten Richtung und e_k^i der Dehnungstensor ist. Unter diesen Bedingungen gilt Gl. [12], aber wenn wir den endlichen Dehnungstensor benutzen, so ist Gl. [12] ungültig. Um diese Schwierigkeit zu überwinden, betrachtet Oldroyd, wenn ich ihn richtig verstehe, ein Konvektionskoordinatensystem und schreibt

$$\left[1 + \lambda \frac{D}{Dt}\right] pik = 2\mu \left[1 + T \frac{D}{Dt}\right] eik, \quad [20]$$

was für das Konvektionskoordinatensystem zutrifft. D/Dt bedeutet teilweise Ableitung mit konstanten Konvektionskoordinaten. Wenn das Konvektionskoordinatensystem zur Zeit t mit einem festliegenden System zusammenfällt, ist es möglich, die Komponenten von D/Dt für das festliegende System als Funktionen von $\delta/\delta t$ und der Verschiebungen anzuschreiben. So können wir im festliegenden System schreiben

$$\left[1 + \lambda \frac{\delta}{\delta t}\right] pik = 2\mu \left[1 + T \frac{\delta}{\delta t}\right] eik \quad [21]$$

wobei $\delta/\delta t$ der umgeformte Operator D/Dt des Konvektionssystems ist. Es hat weiter den Vorteil, daß sich der Operator $\delta/\delta t$ mit $\delta/\partial x^i$ vertauscht, und so gilt Gl. [12] im festliegenden Koordinatensystem.

Wir wollen, Oldroyd (13) folgend, die Rechnung des vorhergehenden Problems betrachten, aber mit der Spannung-Dehnungs-Beziehung:

$$pik = H_1 \delta ik + H_2 eik + H_3 \frac{\delta}{\delta t} eik \quad [22]$$

Dann kann gezeigt werden, daß für die stationäre Zustandsgleichung

$$eik = \begin{vmatrix} A^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -A^2 \end{vmatrix} \quad [23]$$

wird und

$$pik = \begin{vmatrix} H_1 + H_3 A^2 & 0 & H_2 A \\ 0 & H_1 & 0 \\ H_2 A & 0 & H_1 - H_3 A^2 \end{vmatrix} \quad [24]$$

ist, wobei

$$A = \frac{1}{2} \frac{\partial f(r)}{\partial r}$$

gilt.

Aus den Bewegungsgleichungen entnehmen wir

$$\begin{aligned} H_1 &= D - Cz \\ A &= \frac{1}{2} \frac{\partial f(r)}{\partial r} = \frac{-Cr}{H_2} \end{aligned} \quad [25]$$

Wieder ist eine parabolische Geschwindigkeitsverteilung möglich, aber wiederum gibt es zusätzliche Spannungen. Diese Ähnlichkeit im Ergebnis wird zweifellos durch das Transformationsgesetz des Operators verursacht. Dieses Verfahren braucht man nicht auf diesen Fall zu beschränken, bei dem H oder G von den Invarianten des Dehnungstensorverhältnisses unabhängig sind. Unter solchen Bedingungen — so zeigte Truesdale (14) — ist mehr als eine

Geschwindigkeitsverteilung möglich. Wenn wir also das Fließen einer Flüssigkeit untersuchen, dann müssen wir sowohl die Geschwindigkeitsverteilung als auch die Spannungen messen.

Daher hat Underwood (Durham) mit mir zusammen eine Meßmethode für Flüssigkeitsgeschwindigkeiten beim Durchfluß durch ein kreisförmiges Rohr entwickelt.

Abb. 1 zeigt den Grundgedanken des Apparates. R_1 diente als Reservoir für die Flüssigkeit, die die Röhre P durchfließt ($\varnothing = 1$ cm). Von da geht sie durch einen Gummischlauch zum Reservoir R_2 . Hier verdrängt sie die Luft, und die mittlere Fließgeschwindigkeit wird durch das Hitzdrahtinstrument gemessen.

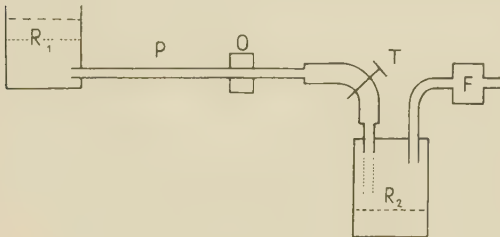


Abb. 1. Prinzip des Apparates

Einige Öltropfen, von derselben Dichte wie die Flüssigkeit und vom Durchmesser ungefähr 0,015 cm, werden in R_1 verteilt. Sie wurden zusammen mit der Flüssigkeit in P hineingezogen, wobei angenommen wird, daß die Öltropfen die Geschwindigkeit annehmen, die die Flüssigkeit an dieser Stelle hat. Bei 0 werden sie ultramikroskopisch beobachtet. Das optische Gerät, Abb. 2,

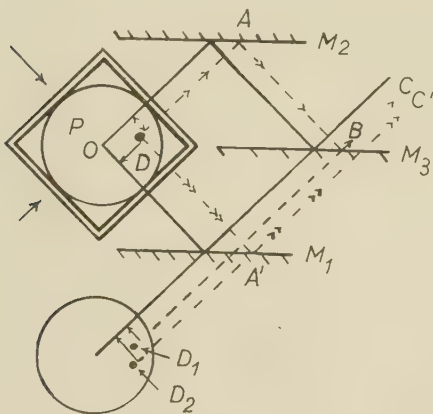


Abb. 2. Optische Anordnung

besteht aus zwei oberflächlich mit Aluminium überzogenen Spiegeln M_1 und M_2 und einem teilweise reflektierenden Spiegel M_3 ; alle waren zueinander und zu der Achse der Röhre parallel. Die Öltropfen streuen Licht in O . Betrachten wir nun das von einem der Öltropfen D in die Richtung $DABC$ und $DA'C$ ausgesandte Licht! Wenn der Öltropfen entlang CB beobachtet wird, können zwei Bilder, D_1 und D_2 , gesehen werden, deren Abstand vom Mittelpunkt der Röhre die x - und y -Koordinaten des Öltropfens in der Röhre sind. Auf

diese Weise kann die Lage des Tropfens in der Röhre gefunden werden. Wenn nun die Beleuchtung aus zwei sehr kurz andauernden Lichtblitzen besteht, so erscheint der Tropfen jeweils in Ruhe, und ein Tropfen in der Röhre ergibt vier Bilder; und zwar bei jedem Blitz zwei. Weiß man nun die zwischen den Blitzen abgelaufene Zeit und mißt die Abstände x , y und z , so können sämtliche Geschwindigkeitskomponenten gefunden werden. In der Praxis wird mehr als ein Tropfen in dem Teil der Röhre sein, der von 0 zur selben Zeit bedeckt wird. Es wurden kinematographische Aufnahmen gemacht, und durch Analyse des Filmes erhielt man die Geschwindigkeitsverteilung über den Querschnitt der Röhre. Diese Methode des Aufzeichnens erfordert eine Lichtquelle, die zwei Blitze von großer Intensität, mit bekanntem zeitlichen Abstand, erzeugen kann. Der Doppelblitz muß jeweils wiederholt werden, wenn der Film in der Kamera steht. Zwei lineare, röhrenförmige Lichtquellen (Hochspannungsentladungsröhren), die Edelgas, z. B. Argon oder Krypton enthalten, wurden bei einer Spannung von 2000 Volt verwendet. Diese erzeugten einen Lichtblitz, wenn sie elektronisch durch einen 10000-Volt-Spannungsstoß ausgelöst wurden. Der Stromkreis und die Arbeitsweise des Kontrollgerätes wurden an anderer Stelle beschrieben (15).

Wir prüften den Apparat mit Wasser. Abb. 3 zeigt die gemessene Geschwindigkeitsverteilung; Beziehung r/r_a , u/u_m ist für die Reynoldssche Zahl 2200 graphisch dargestellt. Die gestrichelte Linie ist die nach der Schillerschen Theorie (16) errechnete Geschwindigkeitsverteilung, da der voll ausgebildete parabolische Fluß sich bei 0 nicht eingestellt hatte. Diese Kurve zeigt, meine ich, daß die Methode hinreichend ist. Abb. 4 zeigt die Geschwindigkeitsverteilung für eine viskoelastische Flüssigkeit, nämlich für Ammonium-Oleat. Die Konzentration betrug 80 g Seife in 35 Litern destilliertem Wasser, mit einem leichten Überschuß von NH_3 . Der Ausfluß betrug 8 cm/sec. Andere ähnliche Kurven wurden aufgenommen und zeigen, daß die

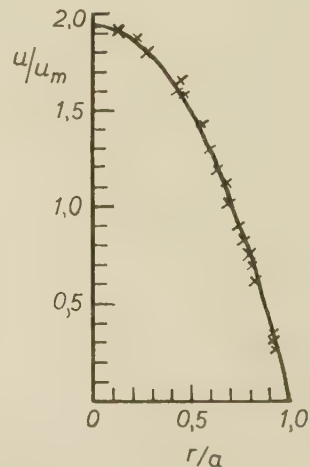


Abb. 3. Geschwindigkeitsprofil für Wasser bei einer Reynoldsschen Zahl 2200

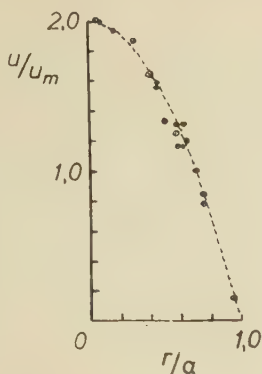


Abb. 4. Geschwindigkeitsprofil für Ammoniumoleat. Der Ausfluß betrug 8 cm/sec

Geschwindigkeitsverteilung stets parabolisch ist. Diese Flüssigkeit wurde auch von Lawrence (17) untersucht, der eine Abweichung von der parabolischen Geschwindigkeitsverteilung fand. Immerhin zeigt unsere Arbeit, daß das Geschwindigkeitsprofil wohl innerhalb der Fehlergrenzen bei unserer Meßanordnung parabolisch sein dürfte, und, wie wir gesehen haben, ist diese Art von Fließen mit einer Reiner-Rivlin- oder einer abgeänderten Oldroydschen Flüssigkeit durchaus verträglich.

Zusammenfassung

Es werden einige Eigenschaften viskoelastischer Flüssigkeiten beschrieben und die Relaxationszeit einer Substanz, die der Nuttingschen Gleichung folgt, abgeleitet. Diese Relaxationszeit wird verglichen mit der der klassischen Maxwell'schen und Kelvin'schen Stoffe. Die natürliche Zeit der Reiner-Rivlin'schen Flüssigkeit wird beschrieben und einige ihrer Auswirkungen werden angedeutet.

Weiter wird der Durchfluß einiger idealer Flüssigkeiten durch Röhren verglichen und die Bedeutung für Meßgeschwindigkeitsverteilung im Raum hervorgehoben. Eine neue Methode für ihre Messung wird angegeben und einige Ergebnisse für den Durchfluß von Ammoniumoleaten durch Röhren mit kreisförmigem Querschnitt werden angegeben.

Summary

Some properties of viscoelastic liquids are described and a natural time for a substance which obeys Nutting's equation is deduced. This natural time is compared to that of the classical Maxwell and Kelvin materials.

The flow of a few ideal fluids through tubes is compared and the necessity for measuring velocity profiles is stressed. A new method for their measurement is described and some results are given for the flow of Ammonium Oleate through tubes of circular cross section.

Literatur

- 1) Weißenberg, K., Nature **159**, 310 (1947).
- 2) Merrington, A. C., Nature **152**, 663 (1943).
- 3) Bungenberg de Jong, H. und van den Berg, H. J., Kon. Ned. Akad. Wet. **51**, 1197 (1948).

- 4) Caffyn, J. E. und G. W. Scott-Blair, Nature **155**, 171 (1945).
- 5) Riemann, Gesammelte Mathematische Werke, S. 331 (Leipzig 1876).
- 6) White, P., Private Mitteilung.
- 7) Truesdale, C., Journ. Rat. Mech. u. Anal. **1**, 254 (1952).
- 8) Oldroyd, J. G., Proc. Roy. Soc. **200 A**, 523 (1950).
- 9) Reiner, M., Am. J. Math. **67**, 350 (1945).
- 10) Rivlin, R. S., Proc. Roy. Soc. **193 A**, 260 (1948).
- 11) Truesdale, C., ibid. 231.
- 12) Reiner, M., Quart. J. Mech. u. Appl. Math. **5**, 42 (1952).
- 13) Oldroyd, J. G., Private Mitteilung.
- 14) Truesdale, C., ibid. 239.
- 15) Caffyn, J. E. und Underwood, R. M., in the press.
- 16) Vgl. Goldstein, S., Modern developments in Fluid dynamics **1** (Oxford 1938), 304.
- 17) Lawrence, A. S. C., Proc. Roy. Soc. **148 A**, 59 (1935).

Diskussionsbemerkungen:

Umstätter (Berlin): Ich weiß nicht, ob den Herren bekannt ist, daß Versuche zur Berechnung des Geschwindigkeitsprofils auch in Deutschland bereits durchgeführt wurden; ich glaube, durch Professor Kroeplin. Dort wurden derartige Abweichungen vom parabolischen Stromprofil auch festgestellt. Es ist sehr schätzenswert, daß es gelungen ist, solche Abweichungen auch rechnerisch zu erfassen. — Ich bitte um Meldungen zur Diskussion.

Päsler (Berlin): Ich habe eine Frage zum Namen Nutting. Es gibt doch ein Maxwell-Modell eines Körpers, es gibt auch ein Kelvin-Modell. Den Namen Nutting habe ich in diesem Zusammenhang noch nie gehört, auch in einer neueren Arbeit von Reiner ist er mir nicht aufgefallen.

Umstätter (Berlin): Ein Nutting-Modell in diesem Sinne gibt es nicht, aber die Nuttingsche Arbeit kenne ich zufällig durch eine gemeinsame Veröffentlichung vor etwa 20 Jahren („Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Zelluloseesterlösungen“, Karrer, Berl, Umstätter, Z. Phys. Chemie A. **152**, 150 (1931). Nutting sagt, daß keine lineare Proportionalität zwischen dem Geschwindigkeitsgefälle und der Schubspannung besteht, sondern daß man hier kompliziertere Ableitungen mit gebrochenen Exponenten der Zeit einführen muß, so daß dann die Viskosität eine Dimension erhält, die verschieden ist von der nach Newton. Das Besondere an den Arbeiten von Scott-Blair und Caffyn ist nun, daß sie hier eine Quasiviskosität durch einen fraktionellen Differentialquotienten definieren. Das ist sozusagen im Keime schon von Nutting gefordert worden. Die Gleichung wurde damals von uns Karrer-Nuttingsche Beziehung genannt. Im angelsächsischen Schrifttum heißt sie die Nuttingsche Gleichung; oft wird sie in den Arbeiten von Scott Blair zitiert.

Gross (Rio de Janeiro): Es besteht ja kein linearer Zusammenhang zwischen Dehnung und Spannung, und, soviel ich weiß, bekommt man auch dann nicht die übliche lineare Beziehung, wenn man auf Null extrapoliert. Bestehen irgendwelche Verallgemeinerungen der Nuttingschen Gleichung, die es ermöglichen, auf Null zu extrapolieren?

Caffyn: Nein.

Aus der Bamag-Meguin A. G., Berlin

Fließ- und Trennvorgänge auf vibrierenden Unterlagen*)

Von R. Auerbach

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 1. November 1952)

Seit etwa zwei Jahrzehnten erleben wir, daß sich in der Verfahrenstechnik die Verwendung mechanischer Schwingungen in zunehmendem Maße einführt. Es steht heute praktisch ein Frequenz-Spektrum von über 5 Dezimalen hierfür zur Verfügung. Dieses wird durch die verschiedensten Anordnungen realisiert. Bei den kleinsten Frequenzen durch Exzentergetriebe, dann bei höheren durch Unwuchten, Wechselstrom-Magnete, Sirenen und Pfeifen und schließlich im Ultraschallgebiet durch magnetostruktive und piezoelektrische Schwin- ger.

Der Unterschied zwischen einer schwin- genden Bewegung und einer gleichförmigen Bewegung besteht in erster Linie in dem Auftreten von Beschleunigungskräften. Und hierauf beruhen mehr oder weniger alle Effekte, die man durch mechanische Schwingungen erreichen kann, gleichgültig ob es sich um einen Wuchtförderer für stückigen Koks handelt, um die Depoly- merisation hochmolekularer Stoffe durch Ultraschall oder um die Verringerung der Viskosität eines Zementschlammes ent- sprechend Abb. 1, in welchem die relative Viskosität als Funktion der Amplitude auf- getragen ist.

Wir wollen uns heute nur auf die makro- skopischen Bewegungserscheinungen und auf damit in Zusammenhang stehende

Trennvorgänge beschränken. Wir betrach- ten zunächst den einfachsten Fall, bei wel- chem sich ein Körper auf einer vibrieren- den Unterlage befindet. Abb. 2 zeigt für

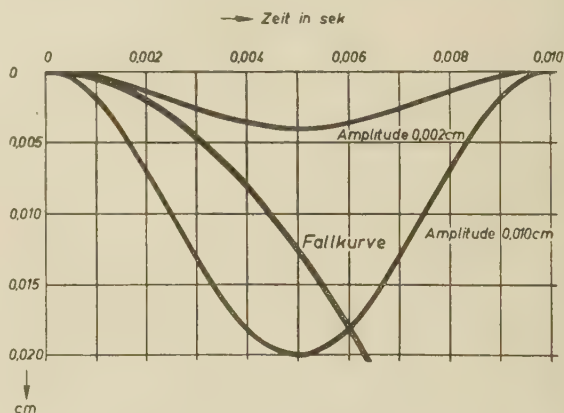


Abb. 2. Vibration und freier Fall

einen Zeitabschnitt von $\frac{1}{100}$ Sekunde zwei Schwingbewegungen einer Unterlage mit verschiedenen großen Amplituden und der Frequenz 100, wobei der einfacheren Dar- stellung wegen die Zeit vom Schwingungs- moment $\pi/2$ an zählt. Daneben ist die Kurve für den freien Fall eingezeichnet, welche der Körper bei Abwesenheit der Unterlage durchlaufen würde. Bei der großen Amplitude bewegt sich die Unter- lage schneller nach unten, als der Fallbewe- gung des Auflagekörpers entspricht. Diesem wird also vorübergehend „der Boden unter den Füßen weggezogen“, während er bei der kleinen Amplitude auf seiner Unter- lage liegen bleibt und mit dieser gemein- sam die Schwingungsbewegung ausführt.

Die Amplitude, bei welcher der Schweb- zustand eben eintritt, ergibt sich aus fol- gender Betrachtung:

Die maximal auftretende Beschleunigung B eines schwingenden Systems beträgt $B = a \omega^2$, wobei a die Amplitude und ω die Kreisfrequenz ($= 2 \pi \nu$) darstellt. Da bei der kritischen Amplitude mindestens die Erdbeschleunigung erreicht sein muß, ergibt sich nach Einsetzen der Zahlenwerte für die Bedingung des Schwebzustandes $a > 250/\nu^2$ (mm), wobei ν die Frequenz in Hz ist.

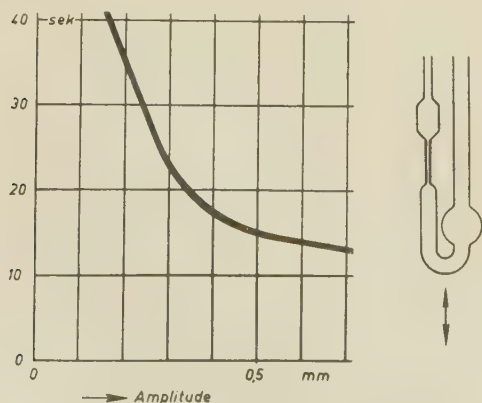


Abb. 1. Viskositätserniedrigung von Zementmischungen bei 100 Hz

*) Vorgetragen auf der Rheologie-Tagung Berlin, September 1952.

Welche Konsequenzen ergeben sich nun hieraus? Zunächst verringert sich die äußere Reibung oberhalb der kritischen Amplitude auf nahezu 0. Man kann das leicht mittels Dynamometer oder durch Bestimmung des Reibungswinkels an einer verstellbaren Ebene feststellen. Es ist dabei gleichgültig, ob die Unterlage oder der aufliegende Körper in Schwingung versetzt wird. Wenn man z. B. einmal den Geschwindigkeits-Weltrekord mittels Propeller angetriebenem Schlittens aufstellen wollte, dann sollte dies unter Zuhilfenahme von Vibrationen des Schlittens geschehen.

Eng mit diesen Erscheinungen zusammenhängend ist die Verringerung des Böschungswinkels von pulverförmigen Stoffen. Man erreicht durch Vibration der Unterlage, daß diese bei vertikalen Schwingungen auf einer schwach geneigten Unterlage herabrieseln, wozu ebenfalls eine Mindestamplitude erforderlich ist. Bereits die hierzu gezeigte einfache Anordnung kann in der Verfahrenstechnik in mannigfaltiger Weise angewandt werden, z. B. bei Tellertrocknern im Vakuum (Abb. 3) oder

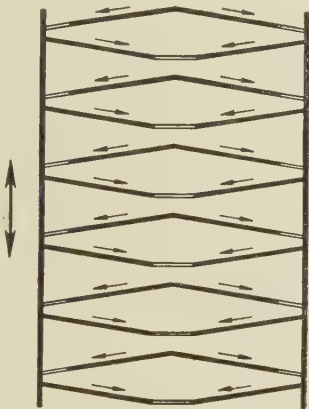


Abb. 3. Tellertrockner mit Vibrationsförderung

unter Luft, für chemische Reaktionen pulverförmiger Stoffe mit Gasen, zum Abkühlen usw.

Man kann auch auf einer horizontalen Ebene durch vertikale Schwingungen Translationsbewegungen hervorrufen, sofern nämlich die Unterlage oder der aufgelegte Körper eine unsymmetrische Berührungsfläche besitzen, wie in Abb. 4 dargestellt ist. Der Vorgang läßt sich beispielsweise durch die Bewegung eines Besens auf einer vertikal vibrierenden Ebene leicht demonstrieren.

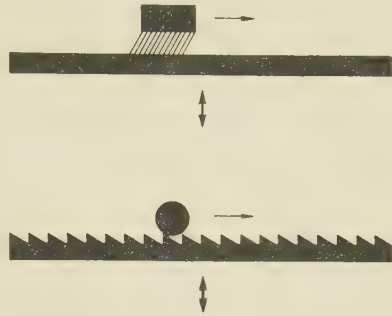


Abb. 4. Horizontale Bewegung durch vertikale Schwingungen

Sind die voranstehenden Voraussetzungen, d. h. eine geneigte Ebene oder ein unsymmetrischer Kontakt nicht vorhanden, dann muß man der erregenden Schwingung selbst eine horizontale Komponente geben, um eine Translationsbewegung hervorzubringen. Es ist dieses eine Anordnung, die sich bereits in großem Umfang in der Fördertechnik eingeführt hat. Auch hierbei können wir wiederum eine Mindestamplitude feststellen, oberhalb der die Bewegung einsetzt und weiterhin linear ansteigt (Abb. 5) — praktisch unabhängig von

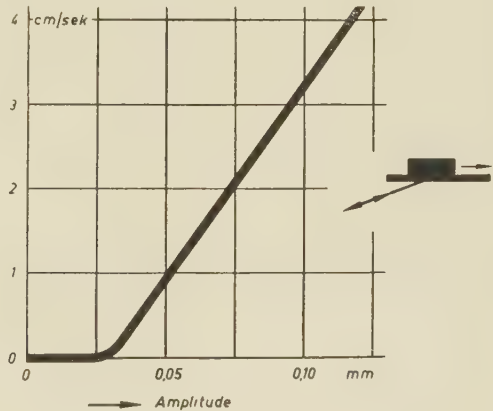


Abb. 5. Fördergeschwindigkeit bei 100 Hz

Größe, Gewicht oder Form des Transportgutes. Der Vorgang selbst besteht hierbei entsprechend Abb. 6 in einer Folge von Mikrowürfen über jeweils wenige $\frac{1}{100}$ mm, die bei allen Stoffen vollelastisch erfolgen. Erst bei größeren Amplituden ergeben sich individuelle Verschiedenheiten, wobei ela-



Abb. 6. Horizontalbewegung durch Mikrowürfe

stische Eigenschaften, spezifisches Gewicht u. a. die Fördergeschwindigkeit beeinflussen.

Diese individuellen Verschiedenheiten des Materials gestatten in manchen Fällen Trennvorgänge durch Vibration durchzuführen. Wir sind gewohnt, daß sich bei den üblichen Klassierungsverfahren die spezifisch leichteren bzw. die kleineren Teilchen oben anreichern. In einem Glas befinden sich Stahlkugeln und darüber Sand. Wird diese Anordnung vibriert, so wandern die schweren und großen Stahlkugeln nach oben! Man bekommt dabei eine Klassierung nach Korngrößen in dem Sinne, daß sich unten die kleinsten und oben die größten Teilchen sammeln, gänzlich unabhängig vom spezifischen Gewicht der Bestandteile. Der Grund mag in einer Dämpfung der Stoßübertragung von unten nach oben liegen, die um so weniger in Erscheinung tritt, je größer die Teilchen des Schüttgutes sind.

Auf die Trennmöglichkeiten durch verschiedenes Reflexionsvermögen habe ich schon a. a. O.¹⁾ hingewiesen. Auch eine Trennung auf Grund verschiedenen Reibungswiderstandes ist möglich. Eine schräg nach oben gerichtete Ebene kann derart durch Schwingungen erregt werden, daß Stoffe mit großem, äußerem Reibungskoeffizienten nach oben und solche mit kleinem nach unten wandern.

Zusammenfassung

Überträgt man mechanische Schwingungen in einem spitzen Winkel von unten auf eine horizontale Ebene, so beobachtet man folgende Bewegungserscheinungen an darauf liegendem Material: Bis zu einer bestimmten (von der Frequenz abhängigen) Amplitude bleibt das Material in Ruhe. Darüberhinaus erfolgt Fließen, wobei die Geschwindigkeit zunächst etwa linear mit der Amplitude ansteigt und unabhängig von Art und Größe des Materials ist. Bei weiterer Steigerung der Amplitude spaltet sich diese Funktion in eine Anzahl verschiedene Funktionen mit individuellen Parametern auf. Die äußere Reibung zwischen dem Material und seiner Unterlage wird durch die vertikale Schwingungskomponente stark verringert, so daß man auf einer schiefen Ebene manche Gemische trennen kann, wobei der eine Bestandteil nach oben und der andere nach unten abfließt.

Diskussionsbemerkungen

Melchior (Berlin-Charlottenburg): Können Sie eine theoretische Erklärung dafür abgeben, daß gerade die großen Teile nach oben gelangen?

Auerbach (Berlin): Wahrscheinlich bewirkt die Dämpfung — bei einer Mischung von großen und kleinen Teilen — wenn ich von unten vibriere, daß das Teilchen, das den Stoß erst aus zweiter Hand bekommt, weniger angestoßen wird als das große Teilchen. Dieses ist in bezug auf Dämpfung bevorzugt gegenüber dem oben liegenden. Bei gleicher Dichte erhält man eine Trennung nach der Korngröße; es steigt z. B. eine Stahlkugel, wie man sie in einer Kugelmühle hat, in einem Bimssteinpulver nach oben.

Schwarz (Berlin): Gilt auch im feindispersen Bereich, also bei Korngrößen unter 1μ , wenn die Kornoberfläche quarzig ist, der Trennungseffekt?

Auerbach: Die Probleme, die in dieser Hinsicht vorliegen, sind noch nicht geklärt, da das Ganze erst im Anfang ist.

Ubbelohde (Düsseldorf): Wir haben hier etwas vorliegen, was eine große technische Bedeutung besitzt; denn die Trennung von Materialien dieser Art kann ja außerordentlich wichtig werden. Besteht übrigens eine Möglichkeit, auch in Lösungen verschieden große Moleküle zu trennen?

Auerbach: In höheren Frequenzbereichen evtl. mit einem Magnetostruktionssender und 20000 Hz etwa. Die vorliegenden Versuche sind mit einer Frequenz von 100 Hz vorgenommen.

Aus dem Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Dresden

Zur Dicke der Grenzschichten von Ölen an metallischen Oberflächen*)

Von S. v. Schießl

Mit 9 Abbildungen

(Eingegangen am 1. Nov. 1952)

Die verschiedensten Arbeiten der letzten Jahrzehnte haben gezeigt, daß bei Grenzphasen flüssig/fest nicht nur mit einer unmittelbar adsorbierten monomolekularen Schicht zu rechnen ist, sondern daß je nach der Natur der verwendeten Stoffe an der Grenze in die Flüssigkeit hinein sich ein

Ordnungszustand ausbildet, dessen physikalische Eigenschaften von denen der ungeordneten Flüssigkeit erheblich abweicht. Der experimentelle Beweis liegt u. a. in den Röntgenaufnahmen von Woog und Trillat vor, die bei der Anlagerung von Ölen an Gläsern Ordnungszustände bis zu 1000 Å Reichweite und mehr nachwiesen. Betrachtet man den allgemeinen Fall Metall/Öl, so kann nicht von vornherein ge-

*) Vorgetragen auf der Rheologie-Tagung Berlin, September 1952.

sagt werden, in welcher Weise sich dieser Ordnungszustand geometrisch aufbaut. Nicht in allen Fällen entspricht das so oft zitierte Bürstenmodell der Wirklichkeit, sondern je nach der Ladungsverteilung im Flüssigkeitsmolekül und an der Metalloberfläche werden die Moleküle sich parallel, senkrecht oder in einem beliebigen Winkel zur festen Oberfläche ausrichten, werden die Kräfte heteropolarer oder mehr von der Waalsscher Natur sein. Da man nach den Arbeiten von R. Ramsauer (1) nicht damit rechnen kann, daß die von der Metalloberfläche ausgehenden Kräfte unmittelbar in so große Entfernungen wirksam sind, sondern vielmehr jede orientierte Moleküllage eine Kraft nur auf die unmittelbar benachbarte Schicht ausübt, ist zu erwarten, daß zwei sich gegenüberstehende Metallflächen eine dickere Grenzphase zu erzeugen imstande sind, als eine einzige Grenzschicht es vermag, und sich nicht in ihrer Wirkung abschwächen. Alle Vorgänge in Lagern sind nun, sofern sie nicht mit rein hydrodynamischen Ansätzen zu erklären sind, in irgendeiner Weise vom Verhalten einer solchen Grenzphase abhängig: von ihrer Dicke, von der Stärke der Bindung an die Metalloberfläche, aber auch von der von A. Klemencie (2) eingeführten Haftfestigkeit, nämlich dem Auftreten von Kräften parallel zur Oberfläche; man könnte sagen, von der Querverstreuung. Diese ist im wesentlichen auf Dispersionskräfte zurückzuführen und wegen der geringen Reichweite dieser Kräfte wird sie allein durch die geometrische Form und die dadurch bedingte Annäherungsmöglichkeit der Moleküle zueinander bestimmt. Die so definierte Haftfestigkeit ist ein Maß für die Scherspannung, die eine solche Grenzphase aufzunehmen vermag, ohne zu zerreißen.

In einer früheren Arbeit haben E. Heidebroek und E. Pietsch (3) das Verhalten derartiger Ölzwichenschichten beim Angreifen einer Kraft sowohl in normaler wie in tangentialer Richtung untersucht und die Beziehung gefunden, daß das Produkt aus der Abreißspannung und der bis zur deutlichen Trennung der beiden Platten verstrichenen Zeit für eine bestimmte Plattenpaarung und ein bestimmtes Öl eine Konstante mit der Dimension einer Zähigkeit ist.

$$\sigma \cdot t = \text{const} \quad [\text{kps/cm}^2]$$

Daß es sich hier tatsächlich um Zwischenschichten handelt, die ihre Struktur gegen-

über einer unbeeinflussten Flüssigkeit verändert haben, geht aus Abb. 1 hervor. Die Platten wurden vor dem Abreißversuch so lange und so stark aneinander gepreßt, bis sie, wie es in der Arbeit heißt, den sog. Kontaktzustand erreichten. In Abb. 1, die

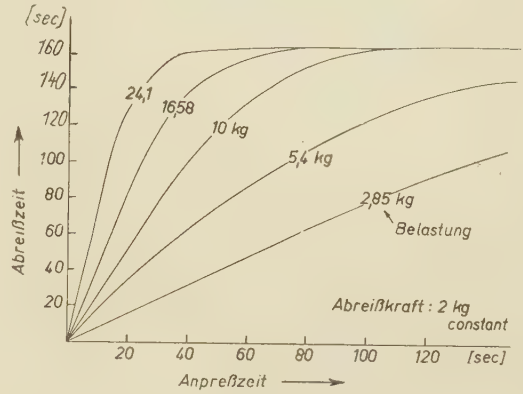


Abb. 1

dieser Arbeit entnommen ist, ist die Abreißzeit über der Anpreßzeit bei konstanter Abreißspannung aufgetragen. Es ist ersichtlich, daß alle Kurven je nach der aufgewendeten Belastung eher oder später in die Gerade einmünden, welche die Beziehung $\sigma \cdot t$ darstellt. Hier handelt es sich um ein Öl geringer Viskosität. Der Übergang zu höheren Viskositäten ändert nur die Zahlenwerte, aber nicht den Charakter dieser Darstellung.

Um die physikalischen Grundlagen eines solchen Abreißvorganges und damit der Beziehung $\sigma \cdot t = \text{const}$ näher zu untersuchen, wurde folgendes Meßverfahren verwendet (Abb. 2). Das Abreißplattenpaar wurde aus einer Unterplatte aus Grauguß und aus einer Überplatte in Form eines kegelförmigen Stahlkörpers gebildet, dessen Grundfläche kreisringförmig war. Um nun die in der Schmierschicht auftretende Abstandsänderung meßbar zu machen, wurde in folgender Weise ein Interferenzplattenpaar mit Ober- und Unterplatte verbunden. Auf der Unterplatte G war ein Sockel S eingeschraubt, auf dem sich oben starr befestigt eine voll versilberte, möglichst plane Interferenzplatte I_1 befand. I_1 gegenüber stand eine zweite halbversilberte Platte I_2 , die an drei Punkten justierbar mit dem Kegel verbunden war. Wird nun der Kegel bewegt, so treten die gleichen Wegänderungen in Sch auf wie zwischen I_1 und I_2 . Um diese Abstandsänderung

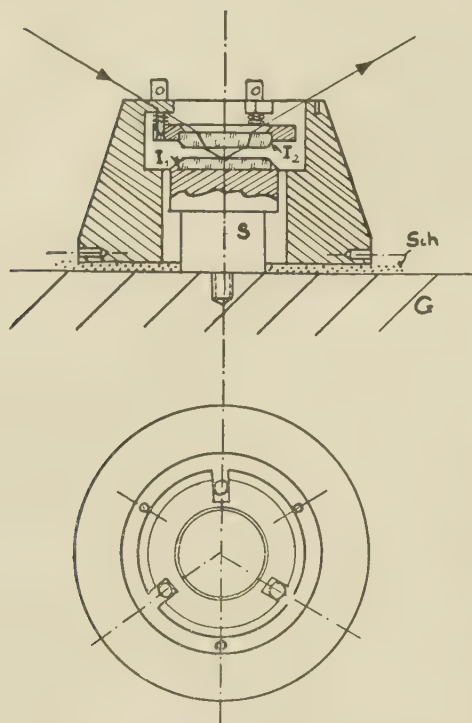


Abb. 2. Meßprinzip

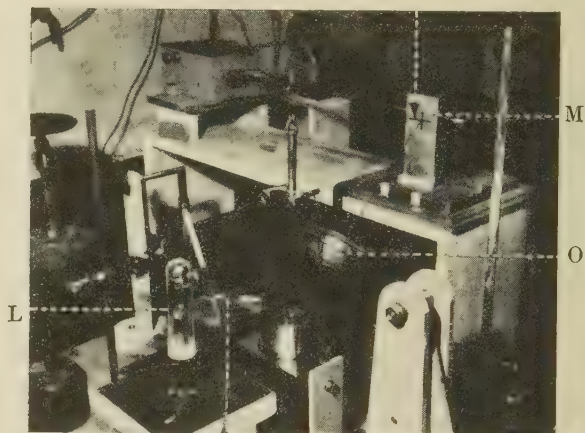
sichtbar zu machen, wird von einer monochromatischen Lichtquelle *L* ein stark ausgeblendetes Strahlenbündel durch einen Spiegel *Sp* in das Plattenpaar *I*₁ und *I*₂ eingeführt. *I*₁ und *I*₂ bilden senkrecht zur Zeichenebene einen schwachen Keil. Es interferieren die Anteile des Lichtes, die an den sich gegenüberstehend versilberten Plattenseiten reflektiert werden, so daß ein Interferenzstreifensystem entsteht, welches parallel zu dem gezeichneten Schnitt verläuft. Entfernt sich die obere Platte senkrecht von der unteren, so kommt das einer seitlichen Verschiebung der Keilkante unter Beibehaltung des Keilwinkels gleich oder bezüglich des Interferenzbildes einer genauen Parallelverschiebung der Streifen unter Beibehaltung der Streifendichte. Jede Kippung ergibt eine Änderung des Keilwinkels, d. h. eine Änderung der Streifendichte. Bewegungen der Oberplatte, die aus einer Normalbewegung und einer Kippung zusammengesetzt sind, bewirken eine Verzerrung des Streifenbildes. Das Meßverfahren besitzt damit ein Kriterium, ob es sich wirklich nur um Normalbewegungen handelt. Verschiebt sich das Streifensystem bei bleibendem Streifenabstand durch das Angreifen einer Zugkraft von einem Helligkeits- bzw. Dunkelheitsmaximum zum nächsten, so gilt für die Abstandsänderung

Δd , die in der Schmierschicht *Sch* bzw. zwischen *I*₁ und *I*₂ aufgetreten ist,

$$\Delta d = \frac{\lambda}{2 \cos \alpha}$$

λ ist die Wellenlänge des verwendeten Lichtes, in unserem Fall $\lambda = 5,89 \cdot 10^{-5}$ cm und α der Einfallswinkel des Lichtstrahles auf. Durch die Wahl einer geeigneten Spiegelstellung ist es leicht möglich, den Einfallswinkel $\alpha = 60^\circ$ zu wählen, so daß die Abstandsänderung $\Delta d = \lambda$ gesetzt werden kann (Abb. 3). Dieses Streifensystem

St



Sp

Abb. 3. Apparatur

wird nun mit einem Objektiv *O* auf den Spalt *St* einer mit Film belegten Registriertrommel scharf abgebildet, so daß die Streifen parallel zur Filmrichtung laufen. Der Spalt steht senkrecht zum Film. Befindet sich das Kontaktsystem in Ruhe und wird die Registriertrommel mit konstanter Geschwindigkeit gedreht, so ergeben sich zur Filmrichtung parallele, laufende Streifen gleichen Abstands. Wird das zeitliche Wandern der Interferenzstreifen, das beim Angreifen einer Normalkraft auftritt, in der angegebenen Weise auf einen Film aufgenommen, so hat sich der Abstand zwischen Unter- und Oberplatte vom Durchgang eines Helligkeits- bzw. Dunkelheitsmaximums bis zum nächsten durch eine Markierung *M*, die einen schmalen Filmstreifen von der Belichtung ausschließt, um λ , d. h. um $5,89 \cdot 10^{-5}$ cm, geändert. Läuft der Film mit konstanter Geschwindigkeit, so liefert die zwischen zwei Maxima abgelaufene Filmlänge die Zeit, in der sich der Abstand um diesen Betrag geändert hat. Ein mit dieser Methode aufgenommener Filmstreifen hat folgendes Aussehen (Abb. 4). Man

kann etwa 20 Interferenzstreifen in dieser Weise auswerten, dann werden die Streifen zu dicht und undeutlich bzw. verschwinden ganz, da der Abstand zwischen den Interferenzplatten zu groß wird. Die endgültige Trennung der Platten wird unabhängig von dem Film mit der Stoppuhr festgestellt und erfolgt in Abb. 4 erst am Ende des Filmes.

M



Abb. 4. Aufgenommener Filmstreifen

Abb. 5 zeigt die graphische Auswertung. Aufgetragen ist $\sigma \cdot t$ über der Abstandsänderung f in Einheiten der Na-Wellenlänge. Es gilt die ausgezogene Kurve. Durch Differenzieren dieser Darstellung erhält man die Zeitabhängigkeit der Geschwindigkeit bzw. der Beschleunigung (Abb. 6). Die hier gemessenen Beschleunigungen waren in der Größenordnung von 10^{-7} cm/s^2 , so daß Massenkräfte nicht zu berücksichtigen wären.

Dieses Interferenzverfahren ist nun auch deshalb von Interesse, weil man mit seiner Hilfe zu qualitativ gleichen, wenn auch quantitativ etwas anderen Aussagen kommt, wie sie das hiervon abweichende Interferenzverfahren von L. Ubbelohde (4) erbrachte. Das hier beschriebene Verfahren liefert also erst einmal rein experimentell die Abstandsänderung f , die in einer Ölzschicht beim Angreifen einer Spannung σ nach der Zeit t aufgetreten ist. Natürlich interessiert hier unmittelbar die Frage nach der Anfangsschichtdicke, und um sich an diese heranzutasten, wurden folgende Vorversuche ausgeführt. Auf den Platten wurden Ölschichten von 1μ bis 10μ Stärke aufgebracht, indem ein bestimmtes Ölvolumen in Cyclohexan gelöst wurde, so daß man nach Verdampfen des Lösungsmittels erwarten konnte, daß derartig dünne Schichten einigermaßen gleichmäßig über die

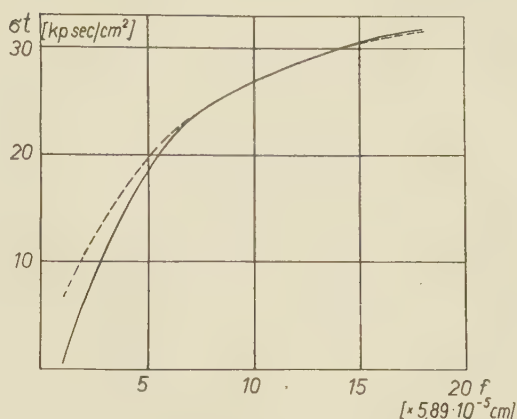


Abb. 5. Ausgewertete Messungen: $\sigma \cdot t = \text{Funktion am Abstand}$

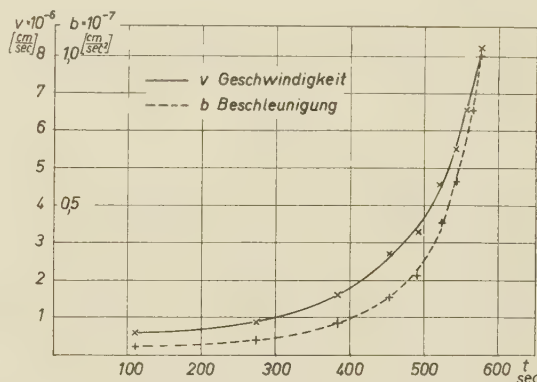


Abb. 6. Geschwindigkeit und Beschleunigung, folgend aus Abb. 5

Platte verteilt waren. Untersucht wurde nun, welche Schichtdicke bei stets gleichbleibender Abreißspannung die gleichen Abreißzeiten liefert wie eine beliebige Ölmenge. Gleiche Abreißzeiten traten sprunghaft bei Schichten von rund 6μ Dicke auf. Dieses Ergebnis ist nicht überraschend, da die Oberflächenrauigkeit nach Aufnahmen mit dem Schmaltzprüfgerät etwa 2μ betrug. Das aufgebrachte Öl wird also erst dazu verwendet, die Täler des Oberflächengebirges auszufüllen und steht mit zunehmender Menge nur an einigen Stellen über dem Gebirge, so daß sich beim Anpressen lediglich an diesen Stellen Ölbrücken bilden. Nach dem Abreißen kann man rein visuell feststellen, daß diese Berührungsstellen jedesmal anders verteilt und ausgedehnt sind, so daß die Werte beim Abreißversuch an diesen Schichtdicken nicht reproduzierbar sein können.

Geht man an die hier vorliegenden Verhältnisse einmal von der Strömungsseite

heran, so handelt es sich um folgendes Problem: Gesucht wird die Strömungsgeschwindigkeit zwischen den beiden Kreisingen und daraus die Geschwindigkeit der Abstandsänderung der beiden Platten bei vorgegebener Zugspannung. (Genaue Rechnung s. (5)). Grundgleichung ist das Newtonsche Gesetz der Hydrodynamik mit folgenden Zusatzannahmen: der Druck p in der Flüssigkeit wird an den Kreisingrändern gleich Null, während die Strömungsgeschwindigkeit einmal an den Platten selbst und bei dem zunächst unbekannten Radius r_o , der zwischen Innenradius r_i und Außenradius r_a des Kreisinges liegt, gleich Null wird. Mit Hilfe dieser Bedingungen gelangt man über eine Gleichung für die Strömungsgeschwindigkeit zur zeitlichen Durchflußmenge, zu einer exakten Beziehung von r_o als Funktion von r_a und r_i und über eine Beziehung für die Geschwindigkeit der Abstandsänderung schließlich zu der Gleichung

$$\sigma \cdot t = \frac{(r_a - r_i)^2}{2} \eta \frac{1}{h_o^2} - \frac{1}{h^2} \quad [1]$$

h_o ist der Abstand zur Zeit $t = 0$ und h der Abstand zur Zeit t . $\sigma \cdot t$ ist also einmal eine Funktion der geometrischen Verhältnisse, zweitens eine Funktion der dynamischen Zähigkeit und drittens eine Funktion des Anfangsabstandes. Der Abreißvorgang ist also bei gleicher Zugspannung und gleicher geometrischer Anordnung sowohl von der Zähigkeit des Öles wie von dem Anfangsabstand der beiden Platten abhängig. h ist wiederum $h_o + f$, wenn f die während der Zeit t auftretende Abstandsänderung ist. Die von Heidebroek und Pietsch aufgefundene Beziehung $\sigma \cdot t = \text{const}$ ist nur eine Spezialform dieser Gleichung, wenn nämlich $h_o + f$ im Moment des Abreißens sehr groß gegen h_o wird, so ergibt sich doch eine endliche Abreißzeit. Der nächste Schritt war die Prüfung, ob diese Gleichung die Kurven wiedergibt, die aus der Auswertung der Interferenzfilme gewonnen wurden. Letztere lieferten ja $\sigma \cdot t$ als Funktion von f . Untersucht wurden mit dem Interferenzverfahren zwei Ölsorten gleicher Zähigkeit und gleicher Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit, aber verschiedener chemischer Konstitution, denen zum Teil eine organische Schwefelverbindung, zum Teil ein Ester in geringen Prozentsätzen zugesetzt war (Abb. 7). Konstitutionsmäßig gehören die Öle 1 und 3 sowie die Öle 7, 8 und 9 zusammen. Die Auswertung der Interfe-

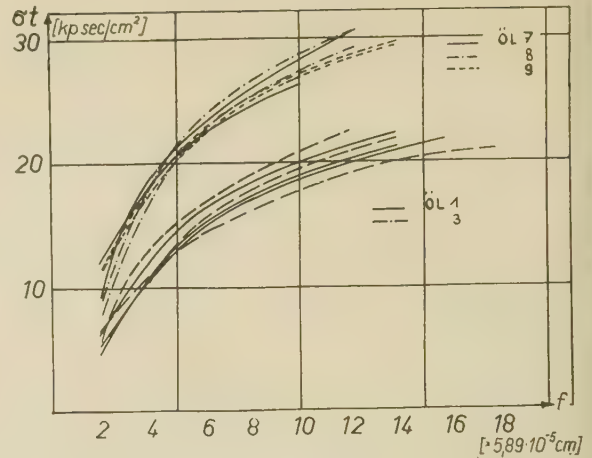


Abb. 7. Prüfung von Gl. [1] an verschiedenen Ölen

renzfilme ergibt für die beiden Ölsorten zwei verschiedene Kurvenfamilien, bei denen sich die Zusätze nicht bemerkbar machen. Der Übersichtlichkeit halber sind hier von jedem Öl nur zwei oder drei Kurven eingezeichnet. In Wirklichkeit wurde eine große Anzahl Filme aufgenommen, deren Kurven sich alle in dieses Bild einordnen lassen. Man kann nun nachweisen, daß alle diese Kurven, die den zeitlichen Verlauf der Trennung zweier Metallflächen mit Öl als Zwischenschicht im Kontaktzustand wiedergeben, dem hydrodynamisch gewonnenen Gesetz gehorchen (Tab. 1). Für jedes der untersuchten Öle ist hier als Beispiel je einmal die gemessene der berechneten Kurve gegenübergestellt. Die Unterschiede sind so gering, daß sie bei einer graphischen Darstellung nur bei sehr großem Maßstab in Erscheinung treten. Zu Beginn ist der Angleich am schlechtesten, wie nach der Fehlerbeurteilung nicht anders zu erwarten ist. Es ist jedenfalls nicht zulässig, aus diesen Abweichungen ohne weiteres auf veränderte physikalische Bedingungen zu schließen, da die Abweichungen teils oberhalb, teils unterhalb der gemessenen Werte liegen. In der Gleichung zur Berechnung der $\sigma \cdot t$ -Werte tritt als einzige Unbekannte die Größe h_o auf. Gehorchen die gemessenen Kurven Gleichungen dieser Form, so kann h_o aus dem zeitlichen Verlauf des Abreißvorganges rückwärts bestimmt werden. Dieses Verfahren ist wesentlich empfindlicher, als man von vornherein annehmen könnte. So kann man η nur um 1% und h_o nur um 0,3–0,3% ändern, wenn der Angleich der berechneten an die gemessenen Kurven nicht wesentlich

Tabelle 1

Alle Werte in kgs/cm²

Öl 1:		Öl 3:	
$\sigma \cdot t$ gemessen	$\sigma \cdot t$ berechnet	$\sigma \cdot t$ gemessen	$\sigma \cdot t$ berechnet
6,5	6,55	5,2	6,81
11,15	10,9	11,2	11,3
14,3	13,8	14,7	14,4
16,2	16,0	16,8	16,65
17,6	17,8	18,4	18,2
19,0	19,0	19,9	19,5
20,0	19,95	20,9	20,5
21,0	21,3	21,7	21,3
25,2	25,6	22,3	22,0
		26,7	26,4

Öl 7:		Öl 8:	
$\sigma \cdot t$ gemessen	$\sigma \cdot t$ berechnet	$\sigma \cdot t$ gemessen	$\sigma \cdot t$ berechnet
8,2	7,6	11,5	12,2
15,6	15,3	18,5	18,7
19,2	19,1	22,4	22,7
21,9	21,3	25,0	25,2
23,2	23,4	27,0	27,0
24,3	24,7	28,4	28,3
30,9	30,9	29,5	29,2
		33,6	33,6

Öl 9:	
$\sigma \cdot t$ gemessen	$\sigma \cdot t$ berechnet
7,88	10,15
15,75	16,1
19,68	19,85
22,8	22,4
24,6	24,3
25,7	25,7
26,6	26,6
31,6	31,6

schlechter als in Abb. 7 ausfallen soll. Bei den untersuchten Ölgruppen verschiedener Konstitution, aber gleicher Zähigkeit liegen die h_0 -Werte zwischen 5 und 7 μ , und zwar erzeugen die Öle 1 und 3 um 1,5 bis 1,8 μ dickere Anfangsabstände als die Öle 7, 8 und 9. Dieser Unterschied ist weit außerhalb der Fehlergrenzen.

Wie bereits erwähnt, liefert die Ableitung der Gleichung für $\sigma \cdot t$ in einer Zwischenstufe die Geschwindigkeit der Abstandsänderung. Sie lautet

$$\frac{dh}{dt} = \frac{k_1}{2} (k_2 - k_1)^{-3/2}$$

Die Konstanten k_1 und k_2 sind Funktionen von h_0 , σ , α , r_a und r_i . Setzt man die bei den in Abb. 4—6 angeführten Versuchen vorliegenden Größen in diese Gleichung ein, so erhält man für die Geschwindigkeit zur Zeit $t = 0$ den Wert $0,47 \cdot 10^{-6}$ cm/sec. Und das ist aber genau die gleiche Geschwindigkeit, die sich ergibt, wenn man in Abb. 6 die Geschwindigkeitskurve bis zur Ordinate ergänzt.

Zur Ergänzung dieser Versuche diene der Versuch Abb. 8, bei dem der Abreißvorgang nach verschiedenen Zeiten zeitlich unterbrochen wurde, so daß die Zwischenschicht sich völlig selbst überlassen war. Der Abreißvorgang verläuft bei erneuter Zugbeanspruchung ohne Unstetigkeit in der Geschwindigkeitsverteilung, d. h., daß einerseits zu Beginn keine elastischen Vorgänge in der Zwischenschicht zu erwarten sind und andererseits auch bei größeren Abständen die Flüssigkeit nicht zurückströmt. Aus Abb. 9 geht hervor, daß bei derartigen

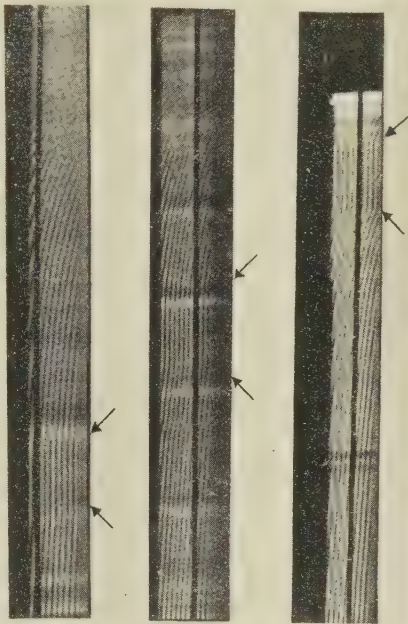


Abb. 8. Abreißvorgang mit zeitlichem Anhalten

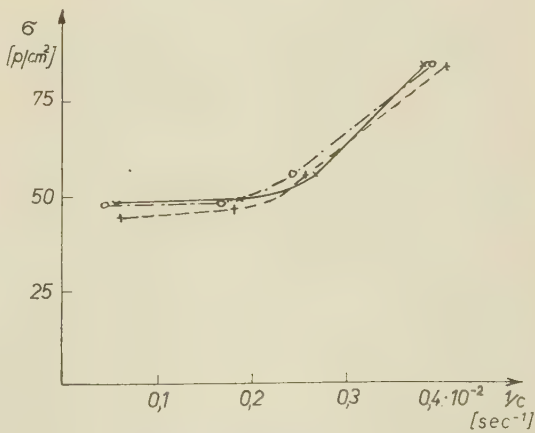


Abb. 9. Abreißspannung gegen reziproke Abreißzeit

Versuchen besonders auf die Ausscheidung der Öl-Luft-Grenzflächenkräfte zu achten ist. Aufgetragen ist σ über t^{-1} . Wie das Diagramm zeigt, wird die Abreißzeit bereits bei einer endlichen Kraftgröße unendlich. Die einzelnen Kurven beziehen sich auf Versuche mit verschiedener Oberflächengüte. Das Ergebnis ist im wesentlichen gleich, so daß eine Verfeinerung der Oberflächengüte von einer bestimmten Güte an abwärts die Versuchsbedingungen für den Abreißvorgang nicht mehr beeinflusst. Diese Aussage wäre näher zu untersuchen. Allen Versuchen gemeinsam war, daß nach dem Anpressen alles überschüssige Öl entfernt wurde, so daß von außen kein Öl nachströmen konnte. Mit nachfließendem Öl liegen die Meßpunkte in genauer Verlängerung der ursprünglichen Geraden. Nimmt man als Angriffslinie für die Öl-Luft-Grenzflächenkräfte die beiden Kreisringumfänge, so erscheint die Größenordnung der hier gemessenen Kräfte viel zu groß. In Wirklichkeit zeigt die Ölschicht unmittelbar nach dem Abriß viele unendlich fein verästelte Ölbrücken, die von dem Ring mit dem Radius r_0 abzweigen. Eine Abbildung dieser Erscheinung ist in einer früheren Arbeit von E. Heidebroek wiedergegeben (6). Rechnet man nun all diese feinen Verästelungen als Oberfläche gegen Luft, so ist es möglich, den für die Oberflächenkraft errechneten Wert sehr hoch zu vervielfachen.

Das Ergebnis dieser Arbeit ist wohl folgendes: Der Ordnungszustand in einer Zwischenschicht, auf den man durch das dem Zugversuch vorangegangene Anpressen heruntergekommen ist, hat bei gleicher Zähigkeit der ungeordneten Flüssigkeiten verschiedene Reichweite. Er liegt bei Ölen zwischen Metallflächen in der Größenordnung von μ . Diese Reichweite ist sicher eine sehr komplexe Funktion der Oberflächengüte, der Werkstoffpaarung und der geometrischen und elektrischen Struktur der Flüssigkeitsmoleküle. Gemessen wird nicht ein Vielfaches der Moleküllänge oder -dicke, sondern eine für den Ordnungszustand gerade dieser Grenzphase charakteristische Größe. Sie ist bei Versuchen unter vollkommen gleichen Versuchsbedingungen selten streng gleich groß, sondern schwankt meist um einige Zehntel μ . Dies erklärt sich wohl leicht aus der Vielzahl der in einem Öl vorliegenden Molekülsorten. Schon rein mechanisch sind zwischen solchen größeren Molekülen eine Menge von Verknäuelungen und Verhakungen möglich, so daß beim An-

pressen in der Zwischenschicht wohl selten vollkommen identische Verhältnisse bezüglich der Orientierung der Moleküle zueinander auftreten. Aus Versuchen geht weiter hervor, daß h_0 selbst wiederum eine Funktion der Zähigkeit oder der Temperatur ist, und zwar wird h_0 mit abnehmender Zähigkeit kleiner, allerdings in geringerem Maße als einfacher Proportionalität entspräche. Doch wäre es notwendig, diesen Zusammenhang von exakteren Aussagen noch genauer zu untersuchen.

Zusammenfassung

Mit Hilfe eines optischen Interferenzverfahrens werden Filme hergestellt, die den Abreißvorgang zwischen zwei Metallplatten in normaler Richtung mit Öl als Zwischenschicht wiedergeben, d. h. die aus ihrer Auswertung gewonnenen Kurven zeigen die Zeitabhängigkeit der Dickenänderung innerhalb der Schmier-schicht. Auf hydrodynamischer Grundlage wird eine Gleichung abgeleitet, die den Verlauf der aus den Interferenzfilmen erhaltenen Kurven gut wiedergibt. Sie enthält außer der dynamischen Zähigkeit als zweite Variable den Anfangsabstand, welcher durch chemische Konstitution des Schmierstoffes, Werkstoffpaarung und Oberflächengüte zu beeinflussen ist. Der Anfangsabstand kann rückwärts aus dem Versuchsablauf mit einer Genauigkeit von 0,4% bestimmt werden. Der Einfluß der Grenzflächenspannung Öl/Luft wird abgeschätzt. Der Abreißvorgang kann jederzeit unterbrochen werden, ohne daß sich dabei die Geschwindigkeitsverteilung ändert.

Literatur

- 1) Ramsauer, R., Kolloid-Z. **111**, 83 (1948); **112**, 26 (1949).
- 2) Klemencic, A., Ing. Arch. **6**, 183 (1935).
- 3) Heidebroek, E. und E. Pietsch, Forschung **12**, Nr. 2, 74.
- 4) Ubbelohde, L., Kolloid-Z. **126**, 120 (1952).
- 5) v. Schießl, S., Chem. Technik **2**, 91 (1950).
- 6) Heidebroek, E., Arch. Metallk. **1**, 356 (1947).

Diskussionsbemerkungen:

Ubbelohde (Düsseldorf): Der Vortrag war deshalb interessant, weil er das Gesamtproblem der äußeren Reibung behandelt.

Umstätter (Berlin): Ich verweise auf den Unterschied der Werte, die von Ubbelohde gefunden wurden, gegenüber den im Vortrag v. Schießl angegebenen. Es handelt sich bei Ubbelohde um 1 bis 2 μ .

Ich hatte auf der letzten Tagung schon darauf hingewiesen, daß die Viskosität in der Grenzphase ansteigen muß, und zwar nach einem ähnlichen Gesetz wie der Thomson-Gibbs'schen Gleichung. Sie gilt ebenso für die Viskosität:

$$\ln \eta/\eta_0 = \frac{2 \Omega M}{r \rho R T}$$

(R = Gaskonstante, ρ = Dichte, T = Kelvintemperatur, Ω = Grenzphasenspannung, r = Dicke der Schicht, M = Molekulargewicht). Das würde bedeuten, daß bei Schichtdicken, die über der Grenze von wenigen μ liegen, sich kein Unterschied zwischen der Grenzphasen-

reibung und der inneren Reibung ergibt. Von einer bestimmten Schichtdicke abwärts wächst die Viskosität derart steil an, daß man sagen kann, sie hat schon die Eigenschaft eines Festkörpers, d. h. dort nähert sich die Schichtdicke dem Wert, der nicht mehr durch noch so große Belastung durchbrochen werden kann. Diese Schichtdicke hängt aber nicht nur ab von Temperatur, Molekulargewicht und der Zähigkeit überhaupt, sondern sie hängt auch ab von der Grenzphasenspannung, und diese ist sicher verschieden zwischen Öl und Metall und Öl und Glas. Die Versuche von Frau Dr. von Schießl beziehen sich auf Öl und Metall, wo verhältnismäßig große Grenzphasenspannungen herrschen. Daraus folgt, daß sich auch große Schichtdicken als Mindestschichtdicke ergeben müssen. Bei Glas, das schlechter benetzt wird als Metall, haben wir eine geringere Grenzphasenspannung, daher müssen auch die kleinstmöglichen Schichtdicken kleiner sein. Das wäre eine mögliche Erklärung für die verhältnismäßig großen Zahlenunterschiede, die hier gefunden werden.

Ubbelohde (Düsseldorf): Wir sind von Gläsern ausgegangen, die hochpoliert waren, also keine Gebirge und Täler zeigten wie die auf gewöhnliche Weise bearbeiteten Metallflächen.

v. Schießl: Wir haben maximale Unterschiede zwischen Berg und Tal von 2μ gemessen.

Ubbelohde (Düsseldorf): Das ist gewaltig gegenüber den Unterschieden auf den Glasplatten, die optisch mittels Interferenz schon gar nicht mehr nachweisbar waren.

Überschär (Dresden): Wir haben Versuche mit 5 bis 6μ Abstand gemacht und die Platten so aneinandergedrückt, daß man sie ansprengen kann. Wesentlich ist, daß die Platten parallel sitzen, ehe das Abreißen beginnt. Ich bin daher zu Glasplatten übergegangen. Aber bei einem Durchmesser von 20 mm und 20 mm Dicke haben sich die Platten doch noch verzogen, so daß ich im Augenblick keine Werte angeben kann. Die Größenordnung liegt aber sicher unter $\frac{1}{10} \mu$. Ich konnte nur kurze Zeiten messen und daher nicht den Kontaktzustand erreichen. Der springende Punkt ist die Oberfläche. Durch Rauigkeit kommen Unsicherheiten hinein. Auch bei Metallplatten liegt die Größenordnung bei 1μ .

Ubbelohde (Düsseldorf): Daraus ließen sich im wesentlichen die Unterschiede erklären. Ich glaube, nach dem, was ich hier gesehen habe, daß die Durchführung der Versuche außerordentlich exakt ist.

Überschär (Dresden): Ich möchte — im Hinblick auf die Ubbelohdeschen Versuche, die zur Ermittlung einer Ölkennzahl dienen — Bedenken äußern gegen die Verbindung: absolut und Ölkennzahl. Wenn man Gleitversuche mit Eisen- und mit Bronzeplatten mit dem gleichen Öl macht, dann treten trotz des gleichen Öles und der gleichen Zähigkeit verschiedene Tangentialdrucke auf; diesen Umstand bezeichnet man mit dem Begriff der Schmierfähigkeit. Wegen der Stoffunterschiede — Glas, Eisen usw. — kann man doch nicht zu einer absoluten Kennzahl kommen.

Ubbelohde (Düsseldorf): Man darf Ölkennzahl und Schmierfähigkeit nicht vollkommen gleichstellen; es spielen noch andere Komponenten hinein. Man muß natürlich berücksichtigen, daß die Kräfte zwischen Öl und Platten auch vom Material der Platten bedingt sind.

v. Schießl: Im Grunde haben wir das gleiche Ergebnis. Es kommt nur noch der — von Prof. Klemenčic geprägte — Begriff der Haftfestigkeit hinzu, den man mit diesen beiden Meßverfahren nicht feststellen kann. Die Frage ist also, welche Kräfte die Schicht bei Scherbeanspruchung aufzunehmen vermag. Dieser Begriff gehört in die Schmierfähigkeit sicher noch mit hinein.

Ubbelohde (Düsseldorf): Er gehört in die Viskosität hinein. Es ist kein Zweifel, daß die Viskosität der in der Nähe der festen Flächen liegenden Schichten wesentlich abweicht von dem, was man im Viskosimeter mißt. Daher habe ich in meiner Arbeit auch unterschieden zwischen der viskosimetrisch gemessenen Viskosität und einer Viskosität, die ich noch nicht kenne. Und wenn Sie Ihre Versuche weiter fortsetzen, würde ich Sie bitten zu versuchen, auf diesen Punkt noch näher einzugehen. Es ist sehr schwer, Viskositäten zu messen bei Schichtdicken, die in der Größenordnung von $\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{100} \mu$ liegen; vielleicht ist das mit dem Abreißversuch möglich.

v. Schießl: Beim Abreißversuch ist es leider so, daß man sofort aus dem Gebiet der Grenzreibung herauskommt, so daß man in der Auswertung mit dem höchsten Fehler rechnen muß.

Ubbelohde (Düsseldorf): Vielleicht ist der Unterschied gerade in den dünnsten Schichten so groß, daß man ihn hier nicht fassen kann. Wir gehen mit dem Gedanken um, eine Methode zu finden, um diese Viskosität zu bestimmen.

v. Schießl: Wir hatten zuerst die Interferenzfilme und die Auswertungskurven, etwa 80, die nachgerechnet wurden, mit dem überraschenden Ergebnis, daß mit der rein hydrodynamischen Formel der Kurvenzug wiedergegeben wurde. Bei den engen Spalten erwartete man ganz veränderte Bedingungen.

Ubbelohde (Düsseldorf): Wir beobachteten, daß die Schichten bei sehr geringen Distanzen zwischen zwei Platten fest werden. Sie haben infolge der Ungleichmäßigkeit der Oberflächen viel größere Distanzen gefunden, und es könnte sein, daß in den Vertiefungen der Platten die adsorbierte Schicht noch gar nicht fest ist. Vielleicht wäre es zweckmäßig, einmal mit hochpolierten Platten zu arbeiten.

v. Schießl: Wir waren gegen die Politur, weil man das Poliermittel nie vollständig entfernen kann.

Ubbelohde (Düsseldorf): Man sollte aber Wert darauf legen; denn sonst sind wir nicht vergleichbar. Wir haben das Problem von ganz anderen Gesichtspunkten angefangen; Sie haben von vornherein eine Bewegung in der Flüssigkeit, und die habe ich nicht. Daher läge mir daran, Ihre Versuche in Annäherung an meine Versuche fortgesetzt zu wissen. Jedenfalls muß man immer von glatten Flächen ausgehen. Sonst haben wir keine durch Adsorption zustandegekommene starke Erhöhung der Viskosität, sondern ein Gemisch. An den Spitzen, die sich zufälligerweise berühren, haben wir natürlich eine Erhöhung der Viskosität bis zu einem festen Körper. Man müßte also doch einmal versuchen, mit gut polierten Flächen zu arbeiten. Ich würde großen Wert darauf legen. Es wäre eine dynamische Ergänzung zu meinen statischen Versuchen, und das wäre von großer Bedeutung.

Die vorliegende Arbeit stößt wirklich in das Herz des Problems hinein, und es ist wünschenswert, daß auf diesem Gebiet weitergearbeitet wird.

Aus dem Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem

Bestimmung elastischer Spannungen und plastischer Verformungen mit dem Röntgen-Rückstrahlverfahren*)

Von Otto Vaupel

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 28. November 1952)

Mit den bekannten üblichen Verfahren zur Dehnungs- und Spannungsmessung können nur Spannungsänderungen (etwa bei Be- und Entlastung) gemessen werden, nicht aber der Spannungszustand in einem Punkte des Prüflings. Dies ist möglich einmal mit Hilfe der spannungsoptischen Methoden bei durchsichtigen Körpern, zum anderen bei kristallinen Stoffen mittels des Röntgenrückstrahlverfahrens — hier allerdings nur unter Beschränkung auf die Bestimmung des zweiachsigen Spannungszustandes in der Oberfläche. Darüber hinaus erlaubt die Röntgenmethode, Aussagen über überelastische Verformungen in der Oberfläche zu gewinnen.

1. Das Röntgen-Rückstrahlverfahren

Richtet man nach Debye einen fein ausgeblendeten monochromatischen Röntgenstrahl auf vielkristallines Material, so erhält man bekanntlich eine Reihe von Reflexionskegeln, die ihren Ursprung an verschiedenen Netzebenen des Werkstoffes haben. Der Öffnungswinkel 2χ jedes Kegels, die Wellenlänge λ der Strahlung und der Netzebenenabstand d der jeweils reflektierenden Netzebenen sind dabei nach Bragg durch eine sehr einfache Gleichung miteinander verknüpft, so daß man bei bekanntem λ nach Messung von 2χ das zugehörige d errechnen kann. Als Strahlung benutzt man die in sog. „Feinstrukturrohren“ (***) erzeugte charakteristische Eigenstrahlung des Anodenmaterials (hauptsächlich Kupfer, Kobalt, Eisen, Chrom, Nickel, neuerdings auch Molybdän), deren λ genauestens bekannt ist; die verwandten Wellenlängen liegen bei 1,8 bis 0,7 Å. Im

allgemeinen wird dabei die kräftigste Komponente der Eigenstrahlung („ α -Linie“) benutzt, die sich bei hoher Auflösung als ein Dublett zweier eng benachbarter Wellenlängen (α_1 und α_2) erweist.

Die Genauigkeit der Bestimmung von d aus λ und 2χ ist stark abhängig von 2χ und um so größer, je kleiner 2χ ist. Für genaue Abmessungen, wie sie für die Spannungsanalyse nötig sind, können nur Werte von 2χ zwischen etwa 0° und 60° (also nur die „letzten“ der verschiedenen Reflexionskegel) benutzt werden („Rückstrahl-Verfahren“; Abb. 1).

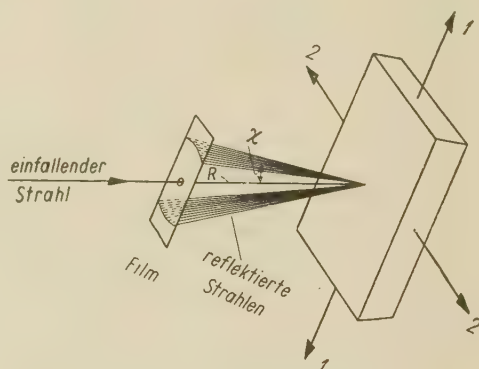


Abb. 1. Prinzip der Rückstrahl-Aufnahme mit Planfilm (Von den einen Kegelmantel bildenden reflektierten Strahlen des „letzten“ Kegels sind nur diejenigen eingezeichnet, die den Film treffen)

Im allgemeinen fängt man die reflektierten Strahlen auf einem nach Abb. 1 angebrachten Film auf (Abb. 2). Aus dem Abstände 2ϱ der beiden Reflexionen und dem Abstände R (***) zwischen Film und Meßpunkt errechnet sich 2χ aus

$$\tan \chi = \frac{\varrho}{R}$$

Da die Belichtungszeiten oft hoch (bis zu mehreren Stunden) sind — einen wesentlichen Einfluß hat hier die Reflexionsfähigkeit des Materials —, hat man versucht, das weit empfindlichere Zählrohr einzusetzen. Nach einem auf Berthold zurückgehenden Vorschlag wird das Zähl-

*) Vorgetragen auf der Rheologie-Tagung Berlin, September 1952.

**) Für Laboratoriumszwecke sind Röhren mit auswechselbaren Anoden vorteilhaft; sie müssen selbstverständlich ständig an einer Hochvakuumpumpe liegen.

***) Zur genauen Bestimmung von R bedient man sich eines Eichpulvers (in Abb. 2: Gold), das auf dem Meßpunkte aufgetragen wird und dessen Reflexionen neben denen des Untersuchungsmaterials erscheinen.

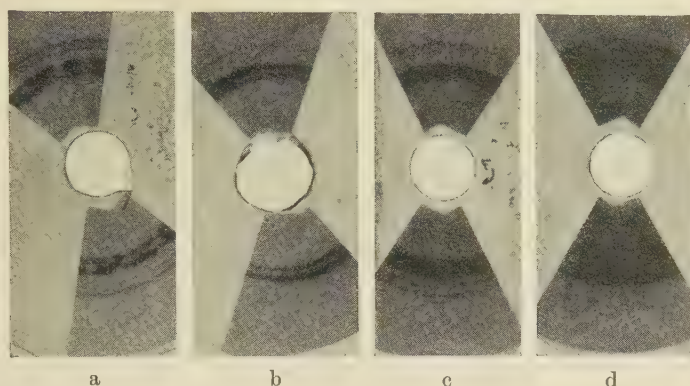


Abb. 2. Rückstrahl-Filmaufnahmen an Baustahl St 37 mit Kobalt- α -Strahlung und Gold als Eichsubstanz

a: sehr grobes Korn; Film ruhend
b: mittelgrobes Korn; Film ruhend

c: mittelgrobes Korn; Film um $\pm 8^\circ$ geschwenkt
d: stark plastisch verformt; Film ruhend

rohr (mit einer schlitzförmigen Ausblendung versehen) in der Ebene des in Abb. 1 gezeichneten Filmes bewegt; die praktische Ausführung (4) hat bisher noch keinen wesentlichen Fortschritt gegenüber der Filmaufnahme gebracht. Eine interessante andere Lösung von Carapella und Kaiser (5) zeigt Abb. 3, wo das Zählrohr feststeht, aber eine mit Schlitz versehene Blendenscheibe auf einer mit einer Teilung versehenen Spindel bewegt wird.

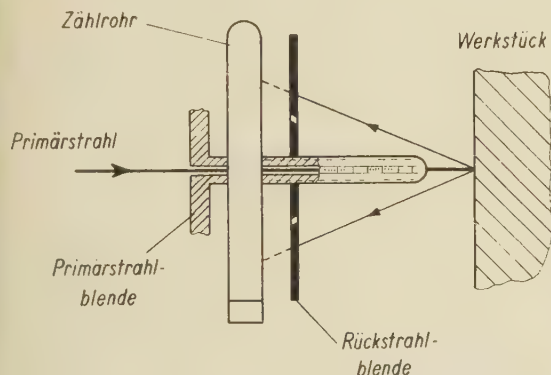


Abb. 3. Rückstrahlungsmessung mit Zählrohr nach Carapella und Kaiser (1945)

Bei der Bestimmung plastischer Verformungszustände wird die Breite der Reflexionen benötigt; der Film muß also photometriert werden. Da das Zählrohr unmittelbar und genauer die Breite der Reflexionen zu messen gestattet — die Fehler, die der photographische Prozeß mit sich bringt, entfallen —, dürfte es hier im Vorteil zum Film stehen.

Es sei darauf hingewiesen, daß durch besondere Aufnahmeverfahren die Filmbelichtungszeiten stark herabgesetzt werden können (s. unten).

2. Messung elastischer Spannungen

a) 1-achsiger Spannungszustand

Richtet man (Abb. 1) den Röntgenstrahl senkrecht auf die Oberfläche des Prüflings und fängt die „letzte“ Reflexion auf, so rührt diese (wegen des kleinen 2χ) offenbar von Netzebenen her, welche annähernd parallel zu Oberfläche liegen. Die Bestimmung von 2χ liefert dann den Wert d für diese Netzebene. Ist in Richtung 1 eine Spannung — etwa Zugspannung σ_1 — vorhanden, so ist — solange man sich im elastischen Bereich befindet — die reflektierende Netzebene proportional σ_1 verspannt, und zwar ist im vorliegenden Falle durch Querkontraktion ihr Abstand (d_1) verkürzt. Kennt man nun den Netzebenenabstand d_0 im unverspannten Zustande (etwa durch eine Röntgenrückstrahlmessung an einem sicher dehnungsfreien Punkte des Werkstückes), so kann die Spannung σ_1 an einem anderen Punkte, an dem die Messung den Netzebenenwert d_1 ergab, sofort nach der Gleichung

$$\sigma_1 = - \frac{E}{\mu} \cdot \frac{d_1}{d_0} \quad [1]$$

berechnet werden, wenn der Elastizitätsmodul E und die Poissonsche Konstante μ der Querkontraktion bekannt sind.

Die Bestimmung eines 1-achsigen Spannungszustandes ist also (bei bekanntem oder einmal zuvor bestimmtem d_0) mit einer Aufnahme möglich.

b) 2-achsiger Spannungszustand

Ist ein 2-achsiger Spannungszustand (σ_1, σ_2) vorhanden, so liefert das soeben geschilderte Verfahren offenbar die Summe beider Spannungen, d. h. an Stelle der Gleichung [1] tritt

$$\sigma_1 + \sigma_2 = - \frac{E}{\mu} \cdot \frac{d_1 - d_0}{d_0} \quad [2]$$

Über Größe (und Richtung) der einzelnen Spannungen wird keine Auskunft gegeben. Ist etwa $\sigma_2 = -\sigma_1$ (z. B. σ_1 eine Zug-, σ_2 eine Druckspannung gleicher Größe), so folgt offenbar $\sigma_1 + \sigma_2 = 0$ — was zwar offenbar richtig ist (die Querkontraktion unserer Netzebene durch σ_1 wird durch die Querdilatationen durch σ_2 gerade aufgehoben) —, aber uns keinen Anhalt über die vorhandenen Spannungen gibt.

Läßt man die Röntgenstrahlen aber nicht senkrecht, sondern unter einem Winkel (z. B. 45°) zur Prüflingsoberfläche auf-fallen, so wird der Abstand d der (wieder nahezu $\perp$ Einfallstrahl liegenden) Netzebenen in ganz anderer Weise durch σ_1 und σ_2 verspannt. Die mathematische Behandlung hat die Gleichungen für solche „Schrägeinstrahlungen“ geliefert und gezeigt, daß aus einer „Senkrechteinstrahlung“ und einer „Schrägeinstrahlung“ die Größen von σ_1 und σ_2 ermittelt werden können, wenn der Schrägeinstrahl in einer zur Oberfläche senkrechten Ebene liegt, welche σ_1 oder σ_2 enthält. Ist die letztere Bedingung nicht erfüllt, so ist noch eine 3. Einstrahlung in bestimmter Weise zu Hilfe zu ziehen, wodurch dann auch die Richtungen von σ_1 und σ_2 errechnet werden können.

Bei 2-achsigem Spannungszustande können durch Kombination geeigneter Einstrahlungen also beide Hauptspannungen nach Größe, Vorzeichen und Richtung bestimmt werden.

c) Meßgenauigkeit

Beim Röntgen-Rückstrahlverfahren sind — ein Zeichen seiner hohen Genauigkeit — die von der α -Strahlung herrührenden Reflexionen weit in die α_1 - und α_2 -Komponente aufgespalten (Abb. 2 und 4). Gewisse Schwierigkeiten treten auf bei zu grobem und zu feinem „Korn“ des Werkstoffes. Im ersten Falle werden die Reflexionskegel nur von einer verminderten Zahl von reflektierenden Strahlen belegt; auf den Filmaufnahmen erscheinen dann in einzelne Punkte oder Flecken aufgelöste Linien, doch ist dieser Effekt durch Pendeln des Filmes um den Röntgenstrahl als Achse zu beseitigen. Sinkt die Kristallitgröße

*) Auf dieser Linienverbreiterung beruht aber ein bekanntes Verfahren zur Bestimmung der mittleren Größe submikroskopisch feiner Teilchen (1), das heute jedoch durch das Elektronenmikroskop übertroffen ist — aber im Gegensatz zu diesem „zerstörungsfrei“ arbeitet!

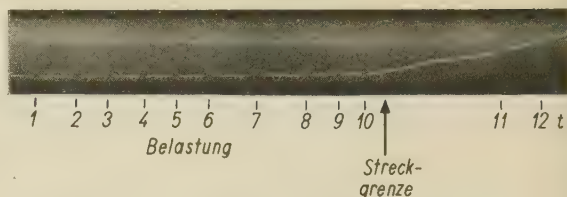


Abb. 4. Röntgenkinematographische Aufnahme eines Zugversuches
Probestab ($\square 24 \times 6,5 \text{ mm}^2$) aus Kohlenstoffstahl mit 0,3% C
oben: α_1 — α_2 -Dublett; unten: Spannungs-Dehnungs-Linie

Mit steigender elastischer Beanspruchung verschieben sich die Reflexionen (im Bilde von oben nach unten) proportional der Spannung, bleiben aber gleichmäßig scharf. Nach Überschreiten der Streckgrenze werden die Linien unscharf und das Dublett zerfließt in ein völlig verwaschenes Band. (Neerfeld 1948)

unter $\frac{1}{10} - \frac{1}{1000} \mu$, so verbreitern sich die Linien, werden zunehmend unschärfer und sind für Messung elastischer Spannungen nicht mehr zu gebrauchen*).

Bei „normalen“ Kristallitgrößen ist die Meßgenauigkeit hauptsächlich von der Gleichförmigkeit des Materials abhängig, da diese dann die Schärfe der Linien bestimmt. Haben die einzelnen Kristallite aber voneinander abweichende Gitterkonstanten (z. B. bei ungleichmäßiger Zusammensetzung der einzelnen Körner metallischer Mischkristall-Legierungen), so werden die Linien unscharf. Bei Aufnahme auf Film können bei ausgewähltem Material, feinem Röntgenstrahl und langen Belichtungszeiten elastische Spannungen bis auf $\pm 1 \text{ kg/mm}^2$ bestimmt werden.

d) Besondere Erwähnung verdient es, daß es vor kurzem Möller (7) gelungen ist, durch Verwendung härterer Strahlung (Mo) elastische Spannungen auch dann einwandfrei zu messen, wenn ein Teil der Kristallite bereits plastisch verformt ist. Mit den bisher üblichen Strahlungen (Cu, Co, Fe, Cr ...) ist dies nicht möglich, da die plastisch verformten Anteile unscharfe, verwaschene Linien liefern (s. u.). Allerdings betragen die Belichtungszeiten bei Benutzung von Mo-Strahlung ein Mehrfaches der Zeiten mit üblichen Strahlungen.

Vor einigen Jahren ist es Neerfeld (6) gelungen, mittels eines blendenlosen, fokussierenden Verfahrens auf weit herabgesetzte Belichtungszeiten zu kommen und die elastische Verformung eines Metallstabes bei langsamer Zugbeanspruchung bis zum Fließen „röntgenkinematographisch“ zu verfolgen (Abb. 4), und in neu-

ester Zeit ist bei der Degussa, Frankfurt am Main, ein Gerät entwickelt worden, das zeitliche Änderungen im Kristall (durch Beanspruchung, Wärme etc.) kinematographisch aufzunehmen gestattet (8).

3. Bestimmung plastischer Verformungen

Bei überelastischer Beanspruchung wird das Material bleibend verformt. Kristallographisch gesehen: Die Kristalle sind in der Mehrzahl verbogen und zerquetscht und enthalten — besonders im Verbande enger Packung — „innere“, örtlich stark schwankende Spannungen, die sogar die Elastizitätsgrenze überschreiten können. Dementsprechend schwanken auch die Abstände der Netzebenen von Ort zu Ort; sie streuen also nach beiden Seiten um den Wert d_0 des ungestörten Kristalls. Dieser Streuung der Netzebenenabstände d entspricht eine Streuung des Öffnungswinkels 2χ des Rückstrahlkegels (Abb. 5): die Reflexionen werden unscharf, und das offenbar um

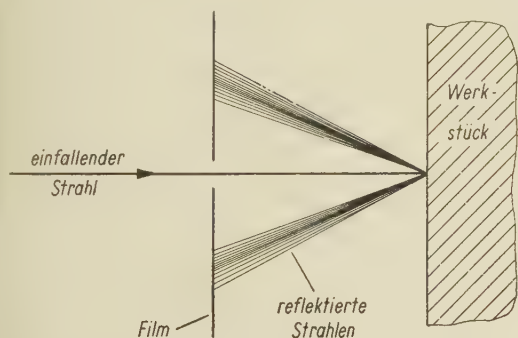


Abb. 5. Entstehung unscharfer Rückstrahlstrahlen an plastisch verformtem Material

so mehr, je stärker die plastische Verformung war — bis zur völligen Verwaschung des α_1 - α_2 -Dubletts (Abb. 2 und 4). Die Linienbreite wird damit zu einem Maße für den Grad der plastischen Verformung.

Wie oben erwähnt, tritt Linienverbreiterung auch ein, wenn die einzelnen Kristallite aus anderen Gründen, z. B. ungleicher, um einen Mittelwert streuender Zusammensetzung (etwa bei Mischkristallen), verschiedene Gitterparameter besitzen. Ob ein solcher Effekt oder plastische Verformung vorliegt, kann aus dem Rückstrahl-Filmbild bzw. der Zählrohr-Registrierkurve nicht entschieden werden, geht aber meist eindeutig aus der Vorgeschichte des Prüflings hervor, deren Kenntnis hier also nötig ist.

Die Bestimmung plastischer Verformungen ist mit einer einzigen Aufnahme möglich.

*

Eine Reihe typischer Beispiele für die Anwendung der Röntgen-Rückstrahlmethode zur Messung elastischer Spannungsverfolgung von Fließvorgängen u. ä. hat Schleicher (3) veröffentlicht.

Zusammenfassung

Mit den bekannten üblichen Verfahren zur Dehnungs- und Spannungsmessung können nur Spannungsänderungen (etwa bei Be- und Entlastung), nicht aber die absoluten an einem Punkte vorhandenen Spannungswerte bestimmt werden. Dies ist einmal möglich mit Hilfe der spannungsoptischen Methode bei durchsichtigen Körpern, zum anderen bei kristallinen Stoffen mittels des Röntgen-Rückstrahlverfahrens — hier allerdings nur unter Beschränkung auf die Bestimmung des zweiachsigen, in der Oberfläche herrschenden Spannungszustandes. Dieser zweiachsige Spannungszustand kann an einem beliebig kleinen Punkte nach Größe und Richtung aus dem Reflexionswinkel der eingestrahlten Röntgenstrahlung ermittelt werden, d. h. bei photographischen Aufnahmen aus der Lage der Interferenzlinie. Die Genauigkeit der Messung ist darnach gegeben durch die Schärfe dieser Linie (die ihrerseits abhängt vom Zustande des Materials, insbesondere dessen Verformungszustand und der Gleichmäßigkeit der Kristallitzusammensetzung). Das Verfahren ist z. Z. noch kostspielig und daher nur bei grundsätzlichen Untersuchungen tragbar.

An Stellen überelastischer Beanspruchung des Materials befinden sich benachbarte Kristallite in verschiedenen Spannungszuständen („innere Spannungen“), die Reflexionswinkel streuen dann um einen Mittelwert. Bei photographischen Aufnahmen ist daher die Breite der Interferenzlinien ein Maß für den Grad der plastischen Verformung an der Aufnahmestelle. Die Methode ist durchaus wirtschaftlich und oft mit gutem Erfolg durchführbar.

Literatur

- 1) Glocker, R., Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. (Berlin, Göttingen, Heidelberg 1949) 3. Aufl. (frühere Auflagen überholt!). Kap. 26 (Kristallitgrößenbestimmung). Kap. 27 (Messung elastischer Spannungen). Kap. 29 (Nichtkristalline Stoffe und Flüssigkeiten).
- 2) Vaupel, O., Der Bauingenieur **24**, 114 (1949).
- 3) Schleicher, F., Der Bauingenieur **24**, 119 (1949).
- 4) Möller, H., Arch. Eisenhüttenwesen **22**, 137 (1951).
- 5) Möller, H. und H. Neerfeld, Arch. Eisenhüttenwesen **19**, 187 (1948) und Mittlg. KWI Eisenforsch. Abh. 478.
- 6) Carapella, L. A. und H. F. Kaiser, Rev. Scient. Instr. **16**, 214—216 (1945); Ref. in Stahl und Eisen **68**, 309 (1948).
- 7) Neerfeld, H., Arch. Eisenhüttenwesen **19**, 191 (1948) und Mittelg. KWI Eisenforsch. Abh. 477.
- 8) Boettcher, A., Vorgetragen auf der Tagung der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde in Bad Neuenahr, 4.—6. 10. 1952 (wird veröffentlicht).

Diskussionsbemerkungen:

Umstatter (Berlin): Die optischen Methoden der Spannungsmessung sind nur an durchsichtigem Material möglich und haben daher nur Bedeutung für die Untersuchung von Plexiglas und anderen durchsich-

tigen Kunststoffen, aber bei metallischen Werkstoffen und Baustoffen sind wir auf Analogieschlüsse angewiesen. Hier scheint es bisher die einzige Methode zu sein, mit der man elastische und auch plastische Verformungen untersuchen kann. Wir haben damit eine Meßmethode kennen gelernt, mit der man in der Lage ist, exakte Messungen zu machen — zwar mit verhältnismäßig großem Aufwand, den man aber in Kauf nimmt, wenn sehr viel auf dem Spiel steht.

Ubbelohde (Düsseldorf): Wenn man diese Methode so weit ausbilden würde, daß man gewissermaßen Rekristallisationsstellen abtasten könnte, wäre sie von außerordentlicher Bedeutung. Man baut ja noch immer mit wesentlich größerem Materialaufwand, als es nötig wäre, wenn man die ganze Konstruktion besser beherrschen würde. Deshalb wäre es vielleicht gut, speziell die amerikanische Modifikation weiter zu entwickeln. Es gibt sicher noch Möglichkeiten, um die Sache so zu verfeinern, daß man schnell — und darauf kommt es ja an — die besonders kritischen Stellen feststellen kann.

Melchior (Berlin): Es ist außerordentlich schade, daß Herr Dr. Pfender nicht anwesend ist, denn er hat vor etwa 15 Jahren sehr genaue Untersuchungen der

inneren Spannungen von geschweißten Blechen gemacht — ich weiß nicht genau, ob mit dem Setzdehnungsmesser oder vermittels röntgenographischer Rückstrahlung. Er hat jedenfalls ein ganzes Gebirge innerer Spannungen festgestellt, deren Höhe und Verbreitung zunächst Schrecken erregte, die sich aber in der Praxis als viel harmloser erwiesen. Dieser Ausgleichsmechanismus ist theoretisch nicht geklärt; die Siebelsche Theorie, die auch schon vor Siebel ausgesprochen wurde und die lautet, daß die Spitze harmlos wird, wenn der Spannungsgradient sehr groß ist, hat auch Widersacher, und man weiß noch nicht, wie die Dinge in Wahrheit liegen.

Vaupel (Berlin): Wir messen die Spannungen; was sie bedeuten, ist eine ganz andere Frage. Wir messen manchmal Spannungen, die weit über der Zugspannung liegen. Das ist der Fall beim Kristall im Verbands, beim eingepackten Kristall. Die Theorie dazu fehlt noch, das ist Sache der Festigkeitstheoretiker.

Ubbelohde (Düsseldorf): Ich verweise auf die Bedeutung der Spannungsmessung an Hand des Beispiels der S-Bahnbrücke Zoo, die zuerst geschweißt war und dann — unter vollem Betrieb — durch eine genietete ersetzt werden mußte.

From the Laboratories of Messrs. Reckitt's Colours, Ltd., Hull, England

Studies in Thixotropy*)

By J. Pryce-Jones

Director of Reckitt's Colours Ltd., Hull

With 17 figures

(Eingegangen am 1. November 1952)

Introduction

- Chapter 1 Introduction
 - Definition of rheological states
 - Classification of dispersions
 - Factors which influence relative viscosity of dispersions
 - General observations on thixotropy
- Chapter 2 The measurement of thixotropy
 - The intrinsic difficulty of the problem
 - Description of some methods
- Chapter 3 The "Constant reading viscosimeter"
 - Examples of the results obtained
 - The application of the results to the classification of rheological states
- Chapter 4 The "Electro-magnetic thixotrometer"
 - Examples of its application to the study of dispersions
- Chapter 5 The study of "elastic-recoil," with examples
 - Methods for distinguishing "False-body" and thixotropy
 - Application of thixotrometer curves to the prediction of the behaviour of colloidal systems

- Chapter 6 The "Twin-Couette viscometer"
 - Its application to the study of anomalous viscosity
 - The direct measurement of "Yield Value"
- Chapter 7 Measurement of dispersion
 - The influence of the concentration of solid and of the dispersing agent on degree of dispersion
 - Chart summarising the conditions which determine the rheological state of a colloidal suspension

Chapter 1

The term Thixotropy was introduced by Freundlich and Peterfi to describe the reversible isothermal gel/sol transformation induced by shearing and subsequent rest. For example, a 5% dispersion of bentonite in water flows readily when shaken in a test-tube but sets into a gel when allowed to rest for some time. It is important to recognise that a definite interval of time is necessary to induce the sol/gel transformation, and the author is convinced that Freundlich introduced the term thixotropy to distinguish this unique phenomenon from structural viscosity; this term

*) Vorgetragen auf der Rheologie-Tagung Berlin, September 1952.

was already established in colloid chemistry and connotes the decrease in viscosity with increasing rate of shear. It is therefore highly regrettable that certain rheologists regard thixotropy and structural viscosity as synonymous terms; this attitude has led to a great deal of confusion in the literature. There is no doubt that in 1928 Freundlich regarded thixotropy as a true gel/sol/gel transformation which requires a definite interval of time — in fact his chief criterion for the study of thixotropy was the period of time required for the sol to remain in a test tube before the test tube could be inverted without causing any flow.

The writer does not wish to offer any authoritative definitions but it is essential to define certain terms so that the reader knows precisely the meaning in which the terms are used in this paper. It is not claimed they are acceptable to all rheologists but the following scheme is offered to meet the needs of the present paper.

Definition of rheological states

1. **Newtonian Liquids.**
Systems with viscosity independent of time or rate of shear.
2. **Non-Newtonian Fluids.**
Systems with viscosities dependent on rate of shear but independent of time of shear.
3. **Plastic Dispersions.**
Dispersions which possess a finite yield value, their viscosities depend on rate of shear but are independent of time of shear.
4. **Pseudo-Plastic Dispersions.**
Dispersions which possess no yield value, but their viscosities depend on rate of shear, but are independent of time.
5. **Dilatant Dispersions.**
Dispersions which are Newtonian liquids at low rates of shear but their viscosities increase with increasing rate of shear above a minimum critical value. The value of the viscosity is independent of time.
6. **Shear-Hardening Dispersions.**
Dispersions which increase in viscosity at constant rate of shear with increasing time of shear, but revert to their original viscosity when left at rest.
7. **Sol.**
A colloidal system which possesses no yield value, its viscosity is independent of the rate of shear or time of shear.
8. **Gel.**
A colloidal system which possesses a yield value. Its viscosity is a function of the rate of shear. If the gel is thixotropic or false-bodied the viscosity is a function of the time of shear, or time of rest, as well as the rate of shear.
9. **Thixotropic Dispersions.**
Dispersions which show the isothermal reversible gel/sol/gel transformation. In a state of rest they are gels which possess a yield value

and their viscosities are a function of the rate of shear, as well as the time of shear and time of rest. At high rates of shear they are sols, their viscosities in the sol state are independent of the rate of shear or the time of shearing.

10. **False-body Dispersions.**

Dispersions which are permanent gels, but the viscosity of the gel is a function of the rate of shear as well as the time of shear or of rest.

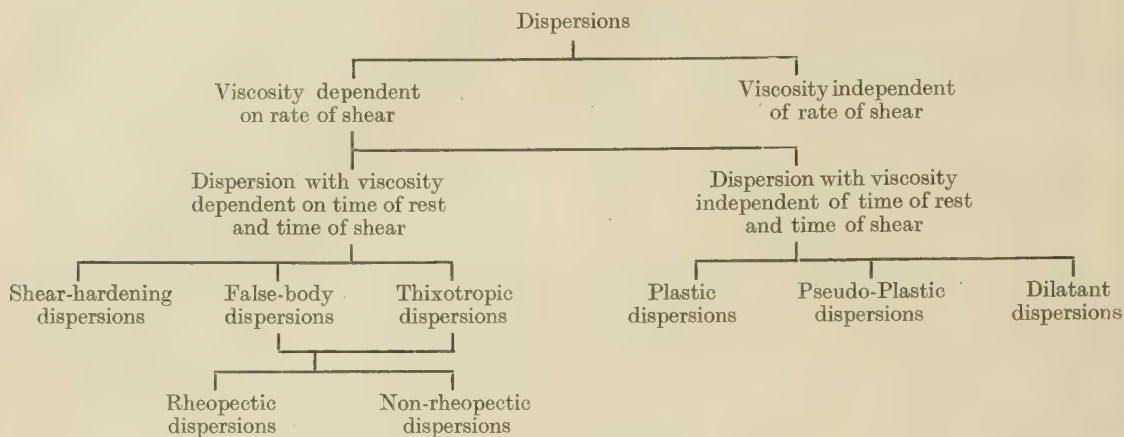
11. **Rheopectic Dispersions.**

Thixotropic or False-body dispersions in which the rate of increase in viscosity is accelerated by gentle rhythmic shearing.

It will be realised, therefore, that dispersions of fine particles in a fluid can assume a variety of rheological states ranging from dilute sols, which resemble true Newtonian liquids, to rigid pastes characterised by a high degree of structural viscosity (or plasticity). Between these two extremes is found a manifold of states for which so far there is no accepted classification. The following scheme is proposed for the present paper; each class forms a "rheological state" and this can be determined by measuring the viscosity of the system at different rates of shear at definite intervals of time after the system has been left at rest.

The writer has approached the study of rheology from the problem of the measurement of the "degree of dispersion" of an assembly of fine particles suspended in a liquid rather than from the more usual approach of investigating the laws of flow of colloidal systems. He has therefore been concerned mainly with the factors which influence dispersion, the conditions which determine the stability of dispersions and with the prediction of their behaviour over long periods of time. We may regard the process of dispersion as the breaking down of an agglomerate of fine particles into its component particles until each becomes a separate entity — any further subdivision implies grinding, which is a totally distinct process. (It is in the nature of grapes to grow as clusters, the separation of the cluster into individual grapes may be regarded as the true analogue of dispersion. Grinding corresponds to the crushing of the individual grapes). Dispersion of agglomerates is usually produced by shearing, but the permanent degree of dispersion is determined by the interfacial relationship of the fluid and the solid surface of the particle, a relationship which is not by any means understood. This relationship is described in this paper as "the coefficient of dispersion" of the medium.

Classification of rheological states of dispersions



In our present state of knowledge it is not possible to measure "the degree of dispersion" or "the coefficient of dispersion" in numerical terms but it is possible to obtain valuable data in terms of comparative values. These data can be obtained by rheological methods, and are based on the measurements of the viscosity of colloidal dispersions under different rates of shear and after increasing periods of rest after shearing has ceased.

As the viscosity of the dispersing fluid must influence the value of the viscosity of the suspension, it is necessary to eliminate this factor by means of the "relative viscosity" V_R which is defined as the ratio V_S/V_F where V_S is the viscosity of the suspension and V_F the viscosity of the fluid. It is evident that a great number of factors influence the value V_R but the author, provisionally, suggests that it is determined by the following function:

$$V_R = F(t, c, r, f, v, S, \Theta, D)$$

where

- t = temperature,
- c = volume concentration of solid,
- r = mean particle size,
- f = anisotropy factor,
- v = viscosity of the fluid,
- S = rate of shear,
- Θ = thixotropy factor,
- D = coefficient of dispersion of the fluid.

(The viscosity of the fluid, v , does not refer to its numerical value but to its rheological state — that is, whether it is a Newtonian or non-Newtonian fluid).

In determining the degree of dispersion it is essential to observe the actual system and not after dilution, as this process chan-

ges the extent of dispersion. This condition limits the application of the microscope to the study of dilute suspensions, but a correlation of the appearance of dilute suspensions with their rheological properties enables us to apply rheological methods to concentrated suspensions with a high degree of confidence. Briefly, a colloidal sol appears completely dispersed under the microscope, each particle is a separate entity in active Brownian movement, rheologically it has the properties of a Newtonian liquid. On the gradual addition of a precipitating electrolyte the particles begin to agglomerate, a structure gradually forms in the suspension and under favourable conditions a gel is formed; correspondingly the system ceases to be a Newtonian liquid, but its viscosity becomes a function of the rate of shear and the presence of a gel is indicated by a "yield value" — that is: a measurable force is necessary to produce flow.

General observations on thixotropy

There appears to be a general impression amongst those not directly associated with colloid chemistry, that thixotropy is an uncommon phenomenon and rarely observed in familiar chemical compounds. This is entirely an erroneous impression, as many of the products associated with daily life, such as cream, gelatine, starch pastes, adhesives, petroleum jelly, furniture creams numerous polishes, certain emulsions, most paints and some enamels are excellent examples of thixotropic systems.

As we no longer rigorously adhere to the original classification adopted by Graham

in his classical researches in regarding chemical compounds either as "Colloids" or "Crystalloids", but recognise, for example, that a typical crystalline compound such as sodium chloride can be prepared as a colloidal dispersion in benzene, we have gradually grown to regard the "Colloidal State" as more significant than the former concept of a "Colloid" as originally enunciated by Graham.

Similarly we shall obtain a more accurate conception of the nature of thixotropy, if we cease to regard a compound as either "Thixotropic" or "Non-Thixotropic", but adopt the idea that the "Thixotropic State" can be assumed by a very large number of compounds under appropriately chosen conditions.

Thixotropy is a phenomenon that should be associated with the colloidal environment rather than with the intrinsic properties of the dispersed particles: it represents one of the manifold of states which a colloid system can assume in passing from a state of complete peptisation to a state of complete precipitation. If no limitations are placed upon the concentration of the solid phase or upon the nature of the dispersing medium, it is possible to select the conditions under which a very large number of systems of small particles can be made to assume the thixotropic state.

Some colloid chemists still believe that the thixotropic state is not possible in a system in which the solid phase is composed entirely of spherical particles. It is a well

Some of the characteristics of a thixotropic system may be well illustrated by describing the effects of small amounts of electrolytes on a 5% dispersion of bentonite in water.

A dialysed bentonite, entirely free from electrolytes, is devoid of any thixotropic properties. The particles are completely dispersed and in active Brownian movement; in course of time the particles, under the influence of gravity, gradually fall and form a hard settlement.

The addition of 0.01 per cent of calcium chloride to the dialysed sol causes the formation of a gel in a few minutes. The particles are no longer completely dispersed and the system is partly precipitated. The system is typically thixotropic, and remains as a permanent gel as long as it is left at rest.

The addition of 0.1 per cent of calcium chloride completely precipitates the sol and syneresis is soon observed. The particles settle to form a soft and spongy settlement.

If traces of sodium silicate are gradually added to the precipitated sol and vigorously shaken, the system again becomes thixotropic. The addition of more sodium silicate completely disperses the particles and a hard settlement is again obtained.

We have thus completed a cycle of operations which may be summarised as follows:

- | | | |
|---------------------------|---------------|-----------------|
| (1) Dialysed Bentonite | Peptisation | Hard Settlement |
| (2) Traces of Electrolyte | Thixotropy | Permanent Gel |
| (3) Excess Electrolyte | Precipitation | Soft Settlement |
| (4) Traces of Silicate | Thixotropy | Permanent Gel |
| (5) More Silicate | Peptisation | Hard Settlement |

In an exactly similar way one can perform a cycle of operations on "Colloidal Clay" (which contains traces of Sodium Silicate) and obtain the same results as described for a bentonite gel.

Similarly one can obtain a series of colloidal states by dispersing titanium dioxide in refined linseed oil by addition of various reagents in the following sequence—but maintaining a constant solid/liquid ratio by the requisite addition of TiO_2 .

- | | | |
|-------------------------|----------------------|-----------------|
| (1) Refined Linseed Oil | Highly Thixotropic | Soft Settlement |
| (2) 5% Stand Oil | Slightly Thixotropic | Soft Settlement |
| (3) 1.2% Fatty Acid | Peptisation | Hard Settlement |
| (4) 2.0% Fatty Acid | Slightly Thixotropic | Soft Settlement |
| (5) 10.0% Fatty Acid | Highly Thixotropic | Soft Settlement |
| (6) 10.0% Stand Oil | Peptisation | Hard Settlement |
| (7) 5.0% White Spirit | Slightly Thixotropic | Soft Settlement |

established fact that thixotropy is more pronounced in systems consisting of non-isometric particles as in the well-known tactoids such as vanadium pentoxide gels. It is however possible to obtain very marked thixotropy in systems containing only spherical particles, for example this emulsion of 10% sulphonated Carnuba wax in water, first prepared by the writer in 1938. Dr. Hauser, from observations with the ultra-microscope, has shown that all the particles are truly spherical. It may be added that the emulsion is also rheopectic.

The properties of the suspension, indicated in the second column, show that the presence of thixotropy is conditioned by the composition of the dispersing medium and that the thixotropic state can be induced at will by very small changes in the concentration of the electrolyte in the bentonite dispersion; and by changes of the fatty acid content, the addition of stand oil or white spirit in the linseed oil medium. The third column shows the state of the dispersion after it has been left at rest several hours in the case of the bentonite system, and for several months in the case of the titanium dioxide system.

It will therefore be evident that thixotropy can be induced in a precipitated system by the controlled addition of a dis-

persing agent; and in a peptised system by the controlled addition of a precipitating agent. Naturally the concentration of the solid phase must be selected within the necessary limits; increase of solid concentration favours thixotropy and decrease of concentration reduces thixotropy.

The two previous paragraphs summarise the fundamental principles involved in the preparation of thixotropic systems and in their conversion into peptised or precipitated systems. The application of these principles to practical problems depends upon the selection of the suitable peptising or precipitating reagent and no general rules are applicable in the making of such a selection. Peptising and precipitating agents are to a great extent "specific" in their effects so that only a wide experience of colloid chemistry can assist in their selection in our present state of knowledge.

Closely associated with the state of dispersion of the particles is the volume of sediment obtained when the particles have settled under the influence of gravity. A completely dispersed system yields a hard coherent settlement of high solid content, whereas a precipitated system gives a soft settlement of much lower solid content.

Chapter 2

The measurement of thixotropy

As far as the writer is aware, no satisfactory method has yet been evolved for the quantitative measurement of thixotropy. The very nature of the phenomenon presents an inherent difficulty, the term "thixotropy" means "to change by touching" so that any attempt at measurement implies a change in the properties of the system. Further, the rate of setting of a thixotropic sol into a gel depends upon the diameter of the containing vessel. The time increases with increasing diameter, thus a particular bentonite sol set into a rigid gel in a few seconds in a test tube 1 cm in diameter, but the same gel required over an hour to set in a beaker 5 cms in diameter. This effect is based purely on hydrostatic principles. If one assumes that the gel is composed of micellae or fibrils which are resolved into separate particles on shaking, it is readily seen that the wider the tube the greater the strength of the individual fibrils necessary to support the overlying structure when the tube is inverted. Hence the longer the time necessary to develop the strength of fibril. One may offer a

simple analogy in the construction of a single span bridge — the longer the span of a girder the greater the strength of the girder required to support the bridge. A much stronger girder would be necessary for a one span bridge over the Rhine at Cologne than at Basle.

It is quite simple to show qualitatively that the viscosity of thixotropic sols increases with time; for example Barus as long ago as 1893, observed that small steel balls fell rapidly in a vibrating gelatine sol, but that their motion was quickly arrested when the gelatine was left at rest. Apparently this method could be applied to the quantitative measurement of thixotropy. Scott Blair applied the principle of Stokes' law to the measurement of the thixotropy of heather honey. It will be realised, however, that as the viscosity of a gel depends on the rate of shear the method is not quantitative. The viscosity must be measured at a constant rate of shear.

McMillen used a delicate Kämpf viscometer to measure the viscosity of paints. He used a constant shearing stress to rotate the inner cylinder and observed the change of viscosity after increasing intervals of time. Here again the principle is unsound because the measurement is not made at a constant rate of shear.

Goodeve and Whitfield found that if the viscosity of carbon black suspensions in oil is plotted against the inverse rate of shear (that is $1/\sigma$), the curve becomes a straight line at high rates of shear. They defined the "thixotropic coefficient" as the slope of this straight line. It is admitted that this coefficient is probably the ideal way of measuring the "coefficient of structural viscosity" but it does not measure thixotropy in terms of the original Freundlich-Peterfi definition. For example, a 2% gel of gum karaya, the viscosity of which is independent of time, has a Goodeve-Whitfield "coefficient of thixotropy" of 4.2. A truly thixotropic sol of sulphonated carnauba wax has a "coefficient of thixotropy" of zero — this must be so, because at high rates of shear the system is a sol, that is a true Newtonian liquid and its viscosity is independent of the rate of shear. The Goodeve "coefficient of thixotropy" cannot therefore correctly describe a thixotropic system — as the sulphonated carnauba wax emulsion changes from a true sol into a rigid solid in the course of a few hours; but the viscosity of the gum karaya

solution remains constant for any given rate of shear however long it has been left at rest. We cannot agree with Goodeve that the effect of time is embraced in his definition; his coefficient is based on equilibrium values of viscosity during shear and cannot describe the behaviour of a true thixotropic system in a state of rest.

In 1936 the writer first demonstrated the "hysteresis loop" which is obtained when one plots the viscosity of a thixotropic system against increasing rates of shear, followed by decreasing rates of shear (Figure 1A). H. Green applied this principle to the measurement of thixotropy. It is doubtful whether the "hysteresis loop" has any real significance, because if one allows sufficient time for the system to attain equilibrium at each value of rate of shear, then the loop becomes a straight line beyond the limit of the "Yield value".

The only true characteristic of a thixotropic system which can be measured before changing its value, is the "Yield Value" of the system in its gel form as measured by a Couette viscometer. Even this criterion is open to question as the gel does not appear to behave as a rigid solid (see page 106).

Figure 1 illustrates the type of curve obtained when one plots the deflection against rates of shear in a Couette apparatus. These curves were obtained with a sample of heather (*Calluna vulgaris*) honey

from your Luneburger Heath. The curve OABC was obtained after the honey had been left at rest for one hour and O'A'B'C' after five hours. The rate of shear was gradually and continuously increased from 1.45 sec^{-1} to 14.5 sec^{-1} over a period of 30 minutes. The rate of shear was decreased over the same period. This is a typical "hysteresis loop" as recorded when equilibrium values are not attained at each rate of shear. It is an excellent demonstration of the meaning of thixotropy and it is probable that the ratio of the two "Yield Values" is the best indication of the rate of increase in thixotropy.

Chapter 3

The constant reading viscometer

As so many beginners in rheology find a great deal of difficulty in understanding the true significance of structural viscosity, or anomalous viscosity, or plasticity, the writer designed a modified Couette apparatus (Fig 2) which gives constant reading at three different rates of shear for Newtonian liquids but different readings for all non-Newtonian fluids. It is based on purely mechanical principles and obviates all calculations and thus eliminates all doubt in the mind of the beginner in rheology. It will be seen that it differentiates colloidal systems into five distinct types (see Table II, p. 105); in particular it is essential to distinguish between Classes C and D. C represents true thixotropy as originally defined by Freundlich and Peterfi; D, the writer describes as "False-Body" systems and maintains that nearly all the examples discussed by Freundlich were of this type; in particular his vanadium pentoxide and Solnhofen slate gels were typical "False-Body" systems; after vigorous shaking they still remain gels but of reduced viscosity — they never attain the sol state.

A modified Couette apparatus designed to demonstrate various rheological states

As the fundamental parameter in the study of non-Newtonian fluids is the rate of shear, it is necessary to design an apparatus in which the fluid can be sheared at different rates of shear. Further, as the viscosity of a liquid is independent of the rate of shear, it is necessary that the apparatus should give "pointer readings" which are independent of the rate of shear; but that for anomalous fluids the "pointer readings"

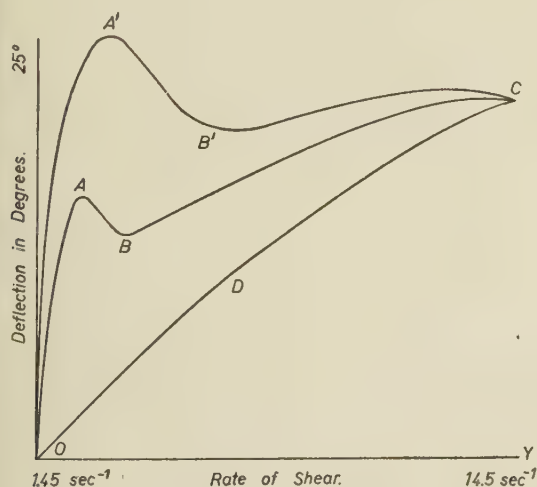


Fig. 1. "The hysteresis loop". The rate of shear is gradually increased from 1.45 sec^{-1} to 14.5 sec^{-1} over a period of 30 minutes. It was then decreased to its original value. OABCDO represents the hysteresis loop thus obtained, showing that the honey structure is broken down under shear.

should depend on the rate of shear. In an ideal instrument the rate of shear would be continuously variable, but in practice it has been found, in general, that three different rates of shear are sufficient to distinguish between the four types of phenomena defined above. The novel feature claimed for this apparatus is that it gives a direct reading of the "viscosity" of a system at different rates of shear so that the rheological features of any system can be directly observed.

The apparatus is represented in elevation in Fig. 2 in which AAAA is the rotating

cylinder mounted on a recessed table driven by an upright spindle carried in the circular framework CCCC, which forms the base of the instrument, and is supported on three leveling screws. The upright spindle is driven by the skew-gearings, S, connected to the gear-box, G, which in turn is driven by the pulley, P, connected to a constant-speed motor through a 100 to 1 reduction gear. The pulley rotates at the rate of 14 revolutions per minute and by the appropriate selection of gears the cylinder can be made to rotate at either 4, 14 or 49 revolutions per minute. These speeds are in the ratio of 2:7:24.5.

The upright circular pillar (Fig. 2), constructed from three brass tubes, carries the torsion wire, TT', from which the inner cylinder is suspended from a slender brass rod terminating in a small chuck. This rod carries the graduated circular disk, D, and adjacent to it is the pointer, P, mounted on the base of the instrument. The upright pillar is capable of rotation within the limits prescribed between two tubes, so that the zero of the scale can be brought in line with the pointer. It is evident that the description, so far, corresponds with that of the simple form of a Couette viscometer and the instrument could be used as such for the determination of the absolute viscosities of liquids.

The chuck L_1 is carried on a "spider" at the top of the pillar, in addition two other "spiders" carrying the chucks, L_2 , and L_3 are mounted on the pillar. The lengths L_1T' , and L_2T' and L_3T' are 24.5 inches, 7.0 inches and 2.0 inches, respectively. The effective length of the torsion wire can be made to assume one of these three lengths by using the appropriate chucks. Thus, if a length of 24.5 inches is required, the chuck L_1 is closed and the wire passes freely through the other two. It will be seen that the effective lengths of wire are in the same ratios as the three rates of revolution of the rotating cylinder. The observations are made by using the following combinations of speed and effective lengths of wire:

Length of wire	Revs. per minute	Numerical product
24.5	4	98
7.0	14	98
2.0	49	98

In other words, the numerical product is always a constant, or the length of wire is inversely proportional to the speed of the rotating cylinder. It should be emphasised that these combinations are the only combinations permissible for obtaining true "pointer readings" with this apparatus (Fig. 2 A).

The method of using the apparatus is, briefly, as follows: The upright pillar is removed from its base and placed on a cradle which supports it in a vertical position so that the cylinder, B, when suspended, hangs freely in the air. The torsion wire is threaded through the three chucks and fixed to the chuck carrying the scale and inner cylinder. The end of the wire projects beyond the chuck L_1 and is drawn upwards until it feels taut when a 2-inch gauge is held between L_3 and T' . The chuck L_1 is then closed. The fluid under test is stirred and poured into the rotating cylinder, which is then placed on the recessed table and the upright pillar is placed in position on the base so that the suspended cylinder is immersed in the fluid. The pillar is rotated so

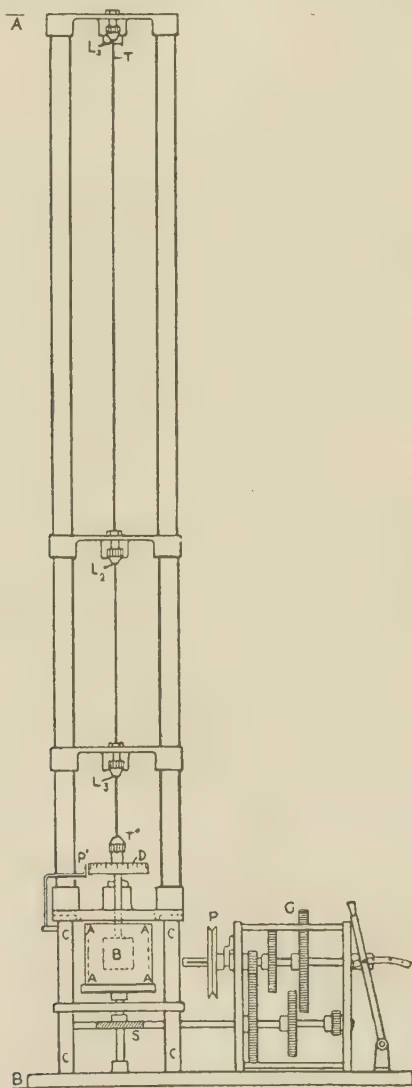


Fig. 2. The modified Couette viscometer. It is described as the "Constant Reading Viscometer". The length of the torsion wire can be varied so that observations can be made at three different lengths. The speed of rotation obtained by three different gears, is varied in such a way that: Length of torsion wire $\times$ Speed of Rotation = Constant.

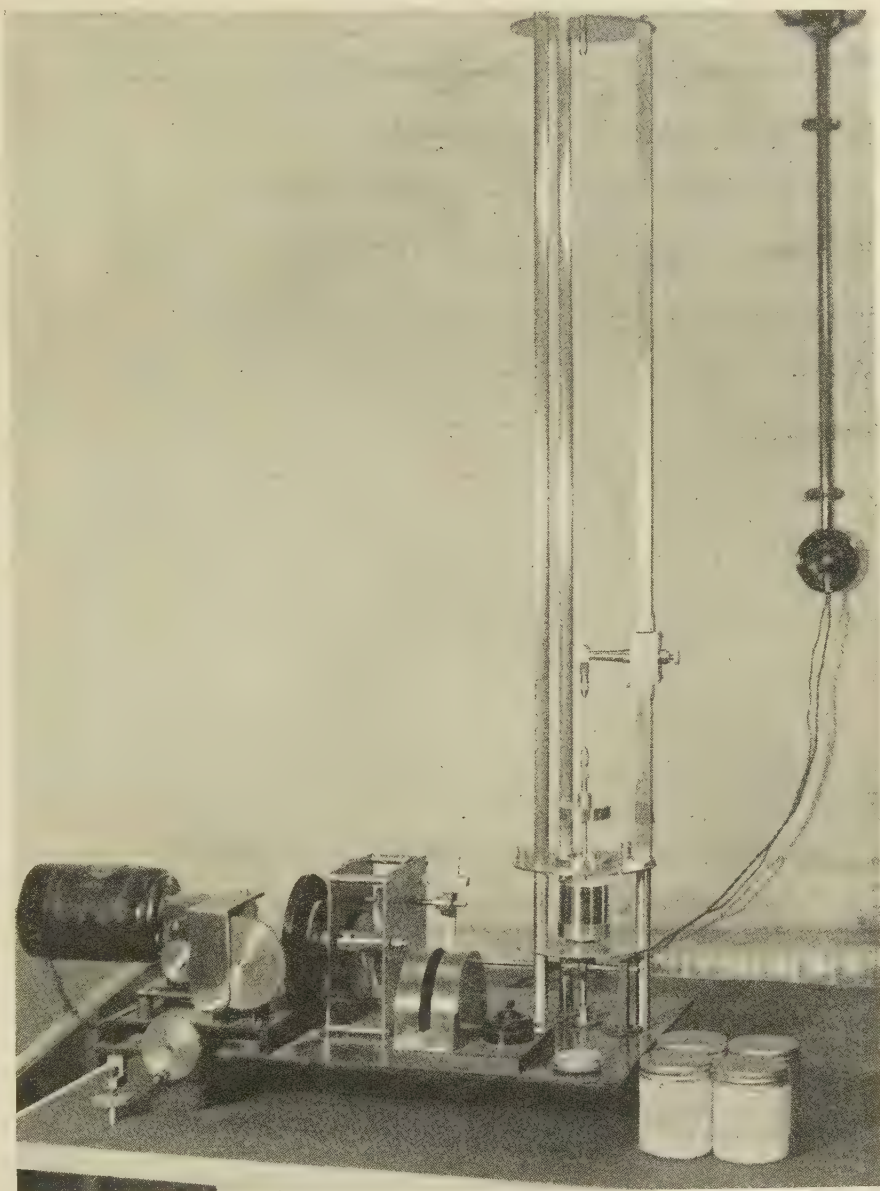


Fig. 2 A. Photograph of a model of the constant reading viscometer

that the zero on the scale is in line with the pointer. The gear ratio is set so that the cylinder will rotate at 4 revolutions per minute. The fluid in the cylinder is stirred by using the suspended cylinder as a stirrer; the motor is then set in motion. As soon as the outer cylinder begins to rotate the suspended cylinder follows, and after an interval of time it comes to rest and the reading on the scale is observed. (All readings are equilibrium readings in Table 1). The motor is stopped; the gear is changed to 14 revolutions per minute and the chuck L_2 is closed. The fluid is again stirred, the motor is set in motion and the scale reading observed when the suspended cylinder has come to rest. A third observation is made when the outer cylinder is rotated at 49 revolutions per minute and the chuck L_3 has been closed.

These three observations are sufficient to determine whether we are dealing with a true liquid, an anomalous fluid or a dilatant fluid. The observations on thixotropic fluids will be dealt with later.

The scale graduation can be chosen at will, but it has been found convenient to use a true liquid of 50 poises as a standard and designate this deflection as 50. A scale was, therefore, constructed by observing the deflection produced by an oil of 50 poises viscosity and dividing the observed deflection into 50 equal parts so that one scale division corresponds to a viscosity of 1 poise. It was found that each scale division was equal

to 2.66 degrees, so that the complete circle corresponds to 135 scale divisions (that is 360/2.66).

The diameter of the suspended cylinder is 1.5 inches and that of the rotating cylinder is 2 inches, so that the effective rates of shear at the three different rates of shear, as calculated from the usual formula, are:

Revolutions per minute	Rate of shear (sec ⁻¹)
49	17.80
14	5.09
4	1.45

(The experiments were conducted at a temperature of 18° C.)

The following table shows some of the results obtained:

Table I

L × R = 245	L =	Length of Torsion Wire		
		5.0	17.5	61.25
	R =	Revs. per minute		
		49	14	4
I. Newtonian liquids		Deflections		
Standard Oil		50	50	50
Castor Oil		9.8	9.8	9.8
Clover Honey		142.4	142.4	142.4
A White Enamel		14.6	14.6	14.6
II. Structural Viscosity				
1.3% Gum Tragacanth		1.6	2.8	4.0
1.0% Gum Karaya		9.0	17.6	40.6
5.0% Bentonite "P"		3.4	7.4	14.8
Mayonnaise		28.5	43.8	68.6
A White Gloss Paint		14.6	16.3	20.4
III. Dilatancy				
A Bitumen Emulsion Paint		46.8	38.4	38.4
A Vinyl Resin Solution		84.7	26.7	26.7
Calcium Naphthenate Solution 6.5%		800.0	134.8	96.6

This table shows the three different types of systems which can be distinguished by variation in the rate of shear. In it the influence of time is not considered.

These examples show clearly that three different types of fluids can be distinguished by direct observation of the "pointer readings." In the first group the "pointer readings" are independent of the rates of shear; that is, the fluids are true Newtonian liquids so that their true viscosities are equal to the scale readings based on the standard liquid of 50 poises. (It should be indicated that these results do not show that the viscosities are independent of time.) The next group show "pointer readings" which depend on the rate of shear, and in each case the lowest reading corresponds to the highest rate of shear; that is to say, the members of this group possess anomalous viscosities. As they do not obey the laws of flow of Newtonian liquids, their "viscosities" cannot be determined. The systems in the last group show increasing "viscosities" with increasing rates of shear so that they represent dilatant fluids. In the first two members of this group no increase in viscosity is observed at the medium rate of shear, which shows that the "viscosity" increases above a certain minimum rate of shear only. The phenomenon is very marked in the calcium naphthenate solution, which shows an appreciable increase in "vis-

cosity" at the medium rate of shear, and at the highest rate of shear the "viscosity" is sufficient to cause permanent distortion in the wire if the rotating cylinder is kept in motion for 15 seconds or more.

The above method, therefore, serves to discriminate between true liquids, anomalous fluids and dilatant fluids. So far we have not discussed the influence of time on the "viscosity" of non-Newtonian fluids. The most obvious characteristic of a thixotropic system is its increase in "viscosity" when left at rest, after shearing has ceased the definition of thixotropy is based on this fundamental observation, namely, the observed change from a free flowing liquid to a rigid gel when the system is left at rest in a test-tube. It is therefore necessary to make observations on the "viscosities" of non-Newtonian fluids after they have been left at rest for definite periods of time after shearing has ceased. It has been found sufficient to make observations on the effect of time on "viscosity" at the lowest rate of shear only. As before, the deflection at the lowest rate of shear is observed as soon as stirring has ceased. The experiment is repeated after the fluid has been left at rest for 1 minute and the maximum deflection is observed; similarly the maximum deflection is observed after the fluid has been left at rest for periods of 5 minutes and 25 minutes, respectively. (These times, of course, are purely arbitrary). As already stated, the "viscosity" of a thixotropic system increases as the sol changes into a gel. As a gel possesses a "Yield Value" the suspended cylinder is rotated by the rigid gel until the opposing force created in the deflected torsion wire becomes equal to the "Yield Value". At this stage the gel begins to break down under the influence of the applied shearing force, so that the suspended cylinder begins to return towards zero, and comes to rest at a value corresponding to the equilibrium value of the "viscosity" under the applied rate of shear. In other words, it comes to rest at exactly the same deflection as that observed when the apparatus is set in motion immediately after stirring has ceased. The difference between the maximum deflection and the equilibrium deflection is thus a measure of the increase in viscosity in a thixotropic system after a definite period of time. It is evident that the "viscosity" of a true thixotropic fluid after resting is incommensurable with the viscosity immediately after stirring, as we cannot compare the "viscosity" of a gel,

which possesses a "Yield Value" with the viscosity of a true liquid. The difference between the maximum deflection and the equilibrium deflection is merely a "pointer reading", as the former is determined by a "Yield Value" and the latter by a "viscosity".

Table II illustrates the effect of time upon the value of the deflections observed. The first three columns present data obtained by the same method as those shown in Table I. The fourth column shows the deflection observed immediately after stirring and is described as "0 min."; the third and fourth columns are therefore identical and the figures are repeated merely to show that we are dealing with two different sets of experiments. The remaining columns show the maximum deflections after resting periods of 1 minute, 5 minutes and 25 minutes, respectively.

It will be observed that the results are divided into five distinct classes:

Class A. These are true liquids, their viscosities are independent of the rate of shear as well as of time of rest after stirring has ceased. They may be taken as absolute values of viscosity based on the viscosity of a true liquid of 50 poises viscosity.

Class B. The "viscosity" of these systems is a function of the rate of shear, and decreases with increasing rate of shear, but is independent of time. In other words, they show anomalous viscosity, which is a function of the rate of shear and the rate of shear only. This the Author regards as the true criterion of anomalous viscosity. The values of the deflections are true "pointer readings", and in his opinion are all that can be claimed for them. It is true that, compared with the standard value for the true liquid of 50 poises, they may be regarded as figure for "apparent viscosity", provided we realize that they are merely "pointer readings" and nothing more.

Class C. — The viscosities of these systems immediately after stirring are practically independent of the rate of shear; in other words they are almost true Newtonian liquids. When left at rest for increasing periods of time their "viscosities" increase as indicated by the values of the maximum deflections. As shearing continues, the gel gradually breaks down and the deflection decreases to the value observed when the experiment is made immediately after stirring has ceased. In the Author's opinion this represents the defini-

Table II
Influence of Rate of Shear and Time of Rest

Description	Equilibr. readings Revs. per minute			Maximum Reading 4 Revolutions per minute			
	49	14	4	0 min.	1 min.	5 mins.	25 mins.
	Deflections			Deflections			
Class A. Newtonian Liquids							
Standard Oil	50	50	50	50	50	50	50
Clover Honey	142.4	142.4	142.4	142.4	142.4	142.4	142.4
White Enamel	14.6	14.6	14.6	14.6	14.6	14.6	14.6
Varnish Paint	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8	4.8
Hard Gloss Paint	16.4	16.4	16.4	16.4	16.4	16.4	16.4
Class B. Structural Viscosity							
40% Gum Arabic	2.7	2.7	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
1.3% Gum Tragacanth B.	1.2	2.1	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
1.0% Gum Karaya	9.0	17.6	40.6	40.6	40.6	40.6	40.6
Class C. Thixotropy							
Pale Blue Enamel	9.2	9.2	9.2	9.2	9.2	9.6	12.6
Blue Gloss Paint	8.7	8.8	8.8	8.8	9.4	12.8	16.8
White Japan P.	14.2	14.3	14.3	14.3	14.4	15.6	18.9
Varnish Paint K.	17.3	17.3	17.3	17.3	17.9	20.2	27.4
Class D. "False-Body"							
90% Heather Honey	12.4	18.8	26.0	26.0	32.2	36.4	43.7
5% Bentonite P.	3.4	7.4	14.8	14.8	20.6	24.2	28.6
Mayonnaise	28.5	43.8	68.6	68.6	76.4	84.8	96.6
Light Oak Paint	14.2	21.4	32.6	32.6	42.7	54.9	63.2
Class E. Dilatancy							
Vinyl Resin Solution	84.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7	26.7
48/52 Maize Starch/Water	34.8	14.6	14.6	14.6	14.6	14.6	14.6
30% Gum Arabic/1% Borax	28.4	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8
Calcium Naphthenate Solution 6.5%	?	134.8	96.6	96.6	96.6	96.6	96.6

tion of ideal thixotropy as originally formulated by Freundlich and Peterfi.

Class D. — This class represents by far the most prevalent type of non-Newtonian fluids. It will be observed that all the members of this class possess anomalous viscosity immediately after stirring has ceased. Further, their "viscosities" rapidly increase when left at rest for even a short interval of time, but this rate of increase does not continue with increasing intervals of rest. This type corresponds to "False-Body". Whereas Class C appears to be a true gel/sol/gel transformation induced by shear and subsequent rest, i. e. true thixotropy, Class D appears to be a partial dispersion of a gel under the influence of shear and the rapid reformation of the gel on the removal of shear which, in the Author's mind, should not be regarded as true thixotropy. Systems in all stages of transition between Class C and Class D are found to exist, but nevertheless it is essential to regard thixotropy and "False-Body" as two distinct properties. Further, the author believes Freundlich's original concept of the reversible isothermal gel/sol/gel transformation to be such a valuable idea that it will play an ever increasing part in the development of colloid science.

In discussing the maximum deflection obtained after definite resting periods two important facts should be mentioned. In the first place, it is not believed that the maximum is as significant as it at first appears to be. Let us assume that in a particular observation the maximum deflection is 135 — that is, a complete revolution of the suspended cylinder. If this deflection were a true measure of "Yield Value" (that is the gel behaved as a rigid solid) then the suspended cylinder should make one complete revolution in 15 seconds — as the outer cylinder makes four complete revolutions in one minute. Repeated observations prove that the time taken by the suspended cylinder to reach its maximum deflection invariably exceeds the calculated time based on the assumption that the gel behaves as a rigid solid. This anomaly deserves attention because its explanation may lead us to a better understanding of the nature of a reversible gel. The second observation on the maximum deflection method relates to the rate of decrease in the deflection under the influence of shear. In a "False-Body" sys-

tem the deflection rapidly decreases and reaches equilibrium in a short time — 15 to 30 seconds. In other words, there is a rapid breakdown of the gel. In thixotropic systems the rate of decrease is very small, the deflection remains constant for an appreciable time and does not reach a final value for several minutes. The difference is in no way connected with the value of the maximum deflection.

Class E. — The members of this Class are dilatant fluids and the viscosity at the lowest rate of shear is independent of time. It should be realised however, that when the critical rate of shear has been reached, that is the rate of shear at which the "viscosity" begins to increase, it has been found that continued shearing at a constant rate of shear leads to increase in "viscosity" with time. (In certain systems prolonged shearing at constant rate of shear leads to an increase in "viscosity", although no increase is apparent immediately a rate of shear of the same value is applied. This phenomenon is not yet fully investigated).

It is well known that the term dilatancy was applied by Osborne Reynolds to describe the effect when moist sand is pressed with the foot, and that he was concerned with the dispersion of solid particles in a liquid medium. The familiar example of starch pastes, illustrated in Table II, is an exact parallel to the original phenomenon observed by Osborne Reynolds, but nowadays the term dilatancy has been extended to any system which shows increase in "viscosity" with increasing rate of shear. Thus the solution of vinyl resin and gum arabic in borax solution do not contain solid particles, so that the ordinary explanation of dilatancy, involving the theory of packing of spheres, cannot be directly applied.

The results in Table II show that with the aid of this modified Couette viscometer we can distinguish, by direct observation, the phenomena of (A) a true liquid, (B) anomalous viscosity, (C) thixotropy, (D) "False-Body" and (E) dilatancy. No attempt will be made to describe all the factors which determine the type of flow resulting from the dispersing of an assembly of small particles in a fluid. A great deal of fundamental research work remains to be done before we can predict the flow properties of a system from a knowledge of the concentration and nature of its components — it

may be safely assumed that, at the present time, no theory can explain the behaviour of thixotropic systems or can predict the type of flow resulting from the dispersion of a given volume of fine particles in a fluid. This does not imply, however, that we have no knowledge of the factors which lead to these five different rheological states. We have established certain broad scientific principles which enable us to prepare a colloidal system resembling, to some extent, the product we desire; with the further aid of "insight" and experience we are able to obtain the flow characteristics we are seeking.

If we confine our attention to a solid phase which is non-reactive and a liquid phase composed of a mixture, in varying proportions, of a medium of low dispersing power (such as an alkali-refined oil) and a high dispersing medium (such as a stand oil or a blown castor oil), we can make the following general statements. Increase in solid concentration leads to increase in "viscosity" in the dispersed system of constant liquid composition, and an increase in the proportion of liquid of high dispersing power leads to a decrease in "viscosity" at constant solid concentration*). As the proportion of liquid of high dispersing power is increased, so do the "pointer readings" at different rates of shear approach each other; it may be assumed that when the viscosity is independent of the rate of shear, the solid phase is completely dispersed. For example, it may be assumed that the pigment in "White Enamel" of constant viscosity 14.6 is completely dispersed. On the contrary, the pigment in the "White Gloss Paint" is poorly dispersed; by decreasing the solid content or increasing the proportion of medium of high dispersing power, the degree of dispersion is increased; the "viscosity" decreases and its value at three different rates of shear approaches a constant value.

Chapter 4

The electro-magnetic thixotrometer

The apparatus is composed of two units, a torsion viscometer and a recorder (Fig. 3).

* More correctly, a decrease in the ratio of the viscosity of the dispersed system to the viscosity of the medium. Unfortunately as the "viscosity" of the dispersed phase is a function of the rate of shear—except when the particles are completely dispersed—we have no basis for the selection of the rate of shear at which the ratio is to be measured. Further, the ratio is incommensurable as we cannot compare the anomalous viscosity of the dispersion with the viscosity of the medium.

The viscometer consists of a rotating cylinder, P, immersed in the fluid contained in the vessel, C, which is fixed centrally in the base of the apparatus. The rotating cylinder is supported from a stirrup, U, at the end of a brass rod, on which are fixed two cobalt-steel magnets, NS and N' S', which form an accurate astatic pair. The brass rod is carried by a torsion wire, AA', suspended from a torsion head, H, fitted with a vernier attachment, V. The upper magnet of the astatic pair is placed centrally in the field of the two coils, FF', connected in series, and form part of the circuit containing the switch, SS, the rheostat, R, the battery, E, and the mercury switch, M, which is capable of free rotation on two small pivots. In the sloping position the mercury switch is closed, but when it falls into the vertical position, shown by the dotted line, it automatically breaks the continuity of the circuit. Above the upper magnet of the astatic pair is mounted a small plane mirror, M, with its reflecting surface in the central plane of the torsion wire.

The recording unit consists of an aluminium plate in the form of an arc of a circle of radius R — where R is 25 cms. and is the distance between the reflecting surface of the mirror and the surface of the paper mounted on the aluminium plate. The aluminium plate (measuring 25 cms. by 20 cms.) is capable of vertical movement along the two upright brass columns, GG', and is operated by two strings carrying counterpoise weights, W₂ and W₁, which pass over two grooved pulleys, P₁ and P₂. Fixed to the same spindle as P₁ and P₂ is another pulley, P₃, which is driven from a suitably geared motor. This gearing is continuously variable and enables the plate to ascend in any selected period of time varying from one minute to three hours.

The telescope, TT', mounted on a "universal head", projects a very narrow beam of light from a small lamp to the mirror M, from which it is reflected on to the surface of the paper on the aluminium plate. The telescope can be accurately focussed so that a very fine spot of light falls upon the paper.

In carrying out an experiment on the observation of thixotropy the results can either be recorded photographically in a dark room, or the movements of the spot of light can be followed in ordinary light and recorded by means of a series of pencil points. In general the latter method is quite satisfactory for observations on thixotropy, but in experiments on elastic recoil it is usually necessary to employ the photographic method as the movements of the spot of light are too rapid to be followed by means of pencil points.

The method of operation can readily be understood from the description of an experiment on a thixotropic paint in which the results are recorded photographically. The zero of the moving system is first determined by filling the vessel with any convenient liquid, such as glycerine, and rotating the torsion head until the spot of light falls upon the zero line engraved along the edge of the aluminium plate. A few seconds are allowed to pass until the system attains equilibrium. The electrical circuit is now completed by closing the switch SS, the rheostat is adjusted so that the spot of light is deflected to its maximum deflection and falls on an engraved line on the edge of the plate remote from zero. The apparatus is now cleaned and reassembled. The vertical stirrer, shown at VS, is placed in the container. The well-stirred paint is poured into the container so that it completely covers the rotating cylinder, the telescope light is cut off, the room illuminated with red light and a sheet of bromide paper mounted on the aluminium plate.

The aluminium plate is pushed down to its zero, or lowest position, the telescope light is switched on, and

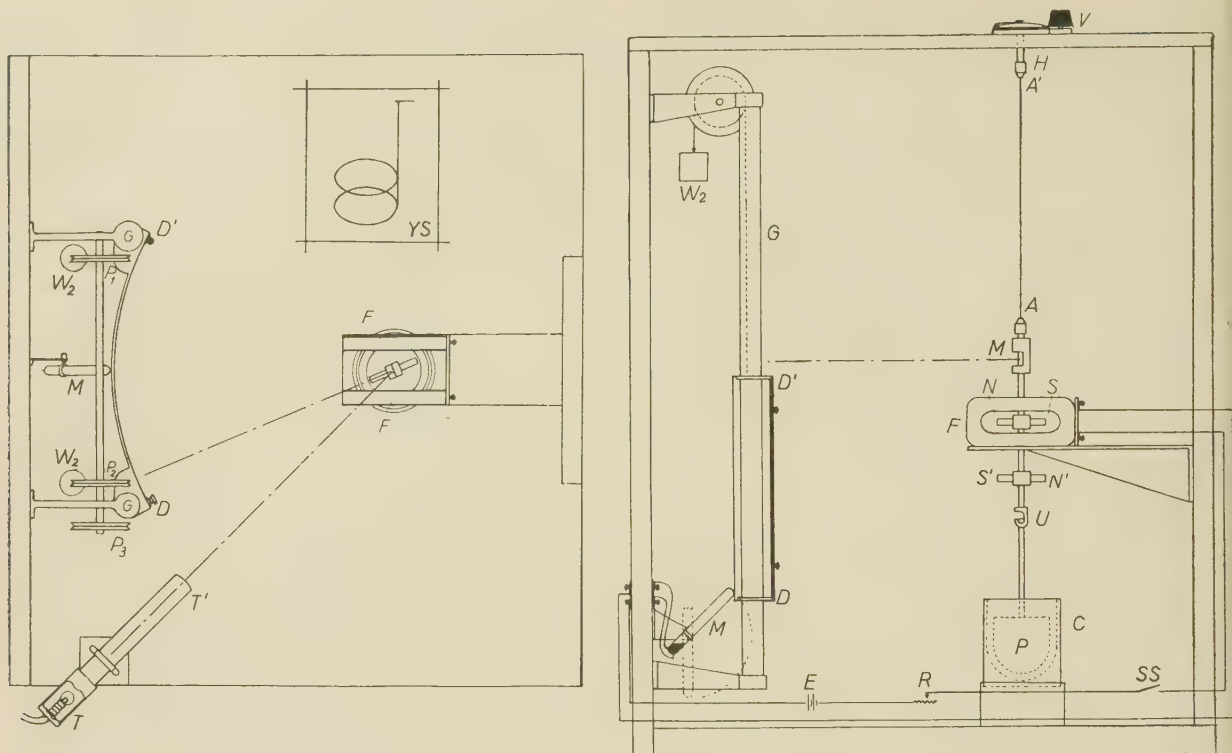


Fig. 3. Two diagrammatic views of electro-magnetic thixotrometer

the coil circuit completed so that the spot of light falls at the point of maximum deflection and just above the edge of the paper. The paint is stirred by "up and down" movements of the vertical stirrer, and immediately stirring has ceased the motor is set in motion. The plate immediately begins to ascend, the mercury switch falls and thus breaks the circuit, and at the same instant the spot of light falls on the edge of the paper. The cylinder gradually returns towards zero and thus traces a curve corresponding to the viscosity of the paint immediately after stirring has ceased, that is for zero time — as shown, for example, in Fig. 5 by the curve marked "0 Mins." When the plate has completed its ascent the motor is stopped, the telescope light is switched off, and the plate restored to the zero position with the mercury switch resting against the back of the plate. (This operation is made possible by a "free-wheel" arrangement fitted on the system of pulleys.) The coil circuit is thus completed and the cylinder rotated to its position of maximum deflection. The paint is again stirred with the vertical stirrer and allowed to rest for one minute after stirring has ceased. At the end of the resting period of one minute the telescope light is again switched on, the motor set in motion, and the cylinder returns towards zero and thus traces the curve corresponding to the viscosity after a resting period of one minute — as shown by the "1 Min." curve in Fig. 5. The same series of operations is repeated for recording the curves corresponding to resting periods of 5 and 25 minutes. The results obtained on developing and fixing the photographic paper thus afford a permanent record of the thixotropic characteristics of the paint.

The simplest application of the apparatus is in the distinction between Newtonian

liquids and non-Newtonian fluids. The former give a logarithmic curve when deflection is plotted against time (Figure 4) as

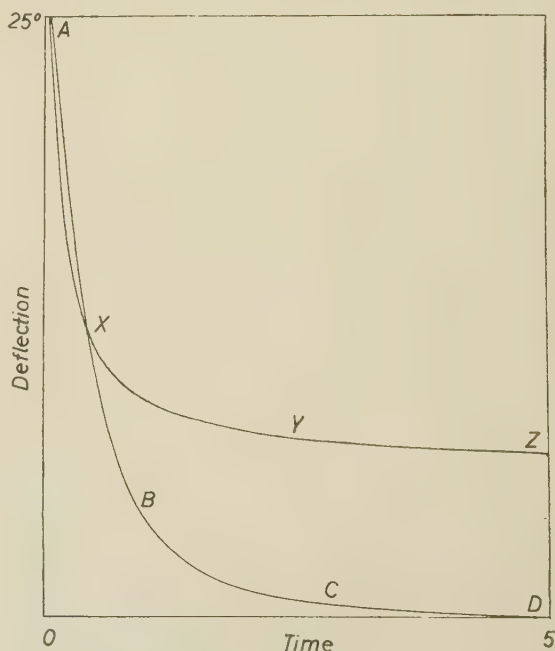


Fig. 4. Curve ABCD is a logarithmic curve illustrating complete dispersion and AXYZ is a non-logarithmic curve illustrating partial dispersion

shown by ABCD; but the latter give a non-logarithmic curve XYZ. This particular curve cuts the curve ABCD at X. It is evident that the viscosity of the system, shown by XYZ, increases with decreasing rates of shear. The curve ABCD coincides with the curve of a Newtonian liquid of suitable viscosity. We can therefore assume that a logarithmic curve represents complete dispersion, and a non-logarithmic curve incomplete dispersion and the presence of structure in the system (the curve ABCD was obtained from observations on a dispersion of 10% TiO_2 , by volume, in a stand oil of viscosity 3 poises; and XYZ from a dispersion of the same volume of TiO_2 in refined linseed oil).

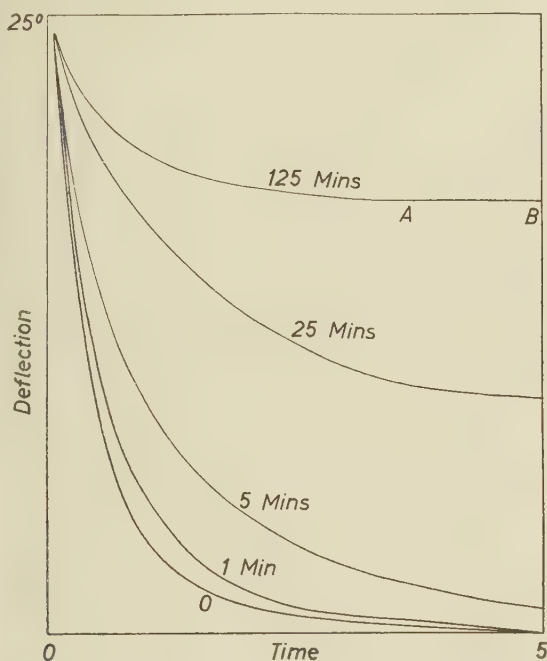


Fig. 5. Influence of time on the consistency of thixotropic dispersions

Fig. 5 illustrates the curves obtained from a typical thixotropic system consisting of 2 parts by weight of TiO_2 and 1 part of boiled linseed oil. At zero time, that is immediately after stirring has ceased, the curve is logarithmic, that is, the system is a sol and the particles are completely dispersed. A change in viscosity can be seen from the shape of the curve, after resting one minute and still more so after 5, 25 and 125 mins. The curves are no longer logarithmic; the system has become a gel, the particles are no longer completely dispersed but they form a structure. On shak-

ing again the curve represented by "O" is once more repeated, hence the system represents true thixotropy.

These two examples illustrate the kind of information one can obtain by means of this apparatus, the results are not truly quantitative but the curves obtained can be used to compare the degree of thixotropy in a colloidal system. Further, they can show the differences in the "coefficient of dispersion" of different liquids. For example, one can determine the effect of the degree of polymerisation of a stand oil upon its "coefficient of dispersion". Fig. 6a shows the sets of curves obtained from four different paints composed of 15% stand oil, 35% raw oil and 50% TiO_2 .

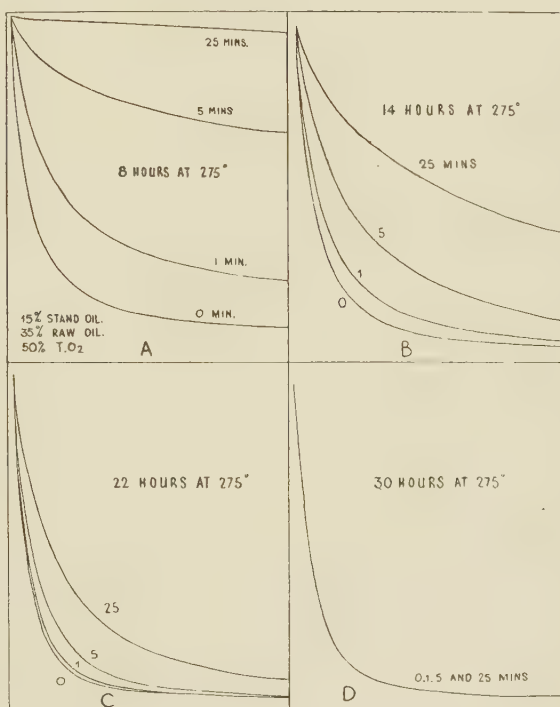


Fig. 6a. As the degree of polymerisation of the stand oil is increased so is its ability to disperse titanium dioxide. The sample heated for 8 hours gives a highly thixotropic paint; but after heating the oil for 30 hours its dispersing power is so much increased that the paint is completely dispersed. The stand oil was heated for 8, 14, 22, 30 hours at 275° for A, B, C, D respectively

50% TiO_2 ; but the degree of polymerisation of the stand oil was different in each paint. A shows the effect with stand oil polymerised for 8 hours at 275°C ; B for 14 hours at 275°C ; C for 22 hours at 275°C ; and D 30 hours at 275°C . It is evident that the rate of thixotropic setting decreases

rapidly with increase in the molecular weight of the stand oil. Thixotropy is extremely marked in *A* but in *D* is absent, the particles have become completely dispersed.

Similarly, one can investigate the influence of the amount of stand oil upon thixotropy, as shown by the four sets of curves in Fig. 6b. The proportion of stand oil increases from 13% in *A* to 15% in *D*, this small difference converts a highly thixotropic paint into one which is completely dispersed.

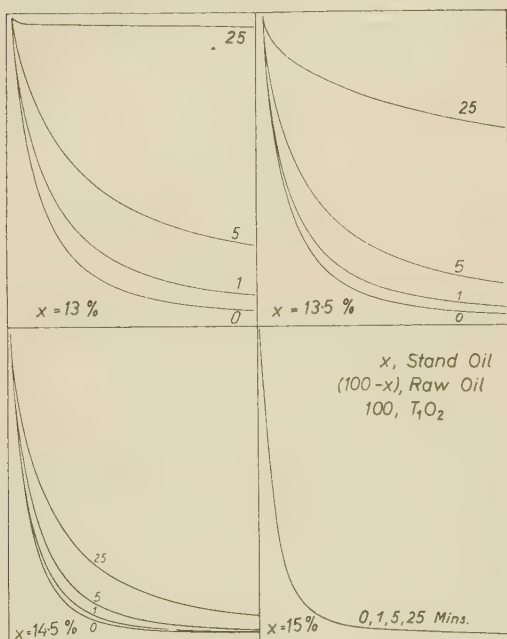


Fig. 6b. It is shown the effect of the addition of increasing amounts of a good dispersing liquid (stand oil of 20 poises viscosity) to a poor dispersing liquid (raw linseed oil) upon the degree of dispersion of solid particles. At 13% content of stand oil the system is highly thixotropic but on increasing the stand oil by the small amount of 2% (to 15%) the system is completely dispersed.

Fig. 6b illustrates a most important principle in the preparation of colloidal dispersions, namely that the degree of dispersion is determined by the ratio of the amount of dispersing medium to the amount of non-dispersing medium. It is generally agreed that stand oil is a good dispersing medium but that raw linseed oil is a poor dispersing medium. (The influence of concentration of solid is discussed on page 113).

A glance at the two sets of curves marked *A* and *C* in Fig. 6a and b indicates that they appear to represent two totally different types of thixotropic

change. In curves *C*, in each case, the curve for zero time is truly logarithmic but, in the curves *A*, in each case, the curve for zero time is non-logarithmic. Similarly, the curves *C* show a rapid increase in structure in the curves obtained after a setting time of one minute, but in the curves *A* the increase is almost negligible during the first minute. It is also obvious that there is a gradual change in the shape and relative positions of the curves as we pass from the system *A* to the system *D*.

In his early studies of thixotropy the writer was unable to find an explanation of these two distinct types of curves as represented by *A* and *D* but when the apparatus was slightly modified for the study of "elastic-recoil" the explanation became fairly clear.

Chapter 5

Elastic-recoil in colloidal systems

The meaning of the term "elastic-recoil" in the sense in which it will be used in this paper, will be readily understood from the results of the following experiments conducted with the honey obtained from the nectar of ling heather (*Calluna vulgaris*) and with a sample of a flat enamel.

The simple switch *S* in the apparatus (Fig. 3) is replaced by a reversing switch of the double-pole double-throw type which enables a current of any selected value to be passed through the coils in either direction by a single movement of the switch. For example, the cylinder may be deflected to its maximum deflection with a current of 18 milli-amperes passing in the direction *B A*; by a single movement of the switch a current of 300 milli-amperes can be made to pass in the direction *A B*. Further, if a current of 30 milli-amperes, for example, is passing in the direction *A B*, by the insertion of a "shorting-bar" the current can be increased to 500 milli-amperes in the same direction. On removal of the "shorting-bar" the current is instantly decreased to 30 milli-amperes. It is important to realise that any operations involving the use of the "shorting-bar" merely change the value of the current in the circuit, but do not break the continuity of the circuit. It is unnecessary to give a detailed account of this electrical system, but it is quite easy to construct from a reversing switch of the described type and a combination of suitable rheostats.

A sample of golden syrup is placed in the containing vessel and the cylinder rotated to its position of maximum deflection at the point A Fig. 7; the cylinder is then forced towards zero by reversing the switch and passing a current of 300 milli-amperes through the coils. As soon as the cylinder reaches zero the current is cut off as indicated at the point B. The spot of light remains upon the zero line and there is no movement of the cylinder. The syrup is now replaced by a sample of ling heather honey; as before, the cylinder is deflected to the point A and the honey stirred with the aid of the vertical stirrer. The switch is reversed and a current of 300 milli-amperes passed through the coil until the cylinder reaches zero at the point C when the current is switched off. Immediately the current is cut off, there is a sudden recoil of the cylinder against the force of torsion in the wire, as shown by the curve CDE. In a good sample of ling heather honey the recoil persists for a period of 25 minutes or longer. When the recoil has ceased, the cylinder gradually returns towards zero.

If the experiment is performed with the honey derived from the nectar of clover or orange or sainfoin, for example, there is no recoil, and these honeys resemble golden

syrup in their physical properties. The peculiar behaviour of ling heather honey is probably due to the high proportion of protein present in colloidal solution.

A variation of this experiment is shown in Fig. 7, II. As before, the vessel is filled with golden syrup and a preliminary observation showed that a current of 18 milli-amperes is sufficient to deflect the cylinder to the edge of the paper (at the point marked C). The rheostat is then set so that 18 milli-amperes will pass through the circuit. By means of the "shorting-bar" the rheostat can be short circuited and a current of 500 milli-amperes thus passed through the coils. If now the cylinder is brought back to its zero position and the current switched on, the cylinder is rapidly deflected under the influence of 500 milli-amperes. When the cylinder is deflected as far as the point B, the "shorting-bar" is removed and the current thus suddenly reduced to 18 milli-amperes. The cylinder slowly rotates as far as the point C, which is the maximum deflection for the current in the circuit. The form of the curve ABC is entirely in agreement with the conditions of the circuit.

The golden syrup is now replaced by ling heather honey and the series of operations repeated. The current of 500 milli-amperes drives the cylinder as far as the point D, when the "shorting-bar" is removed and the current thus reduced to 18 milli-amperes. As soon as the current is reduced there is a sudden recoil towards zero — against the influence of the 18 milli-amperes in the circuit — as shown by the curve DE. When the cylinder reaches the point E, the effect of the recoil is overcome by the electro-magnetic force induced by the current. The cylinder gradually rotates under the influence of the current but never reaches the point C.

In Fig. 7, III, a slightly more elaborate technique is employed. The fixed resistance in the circuit is adjusted so that 30 milli-amperes can pass through the coils. On inserting the "shorting-bar" a current of 300 milli-amperes passes through the circuit. The cylinder is deflected to the point A and then stirred with the vertical stirrer. The switch is reversed and the "shorting-bar" inserted. The cylinder traces the curve AB under the influence of 300 milli-amperes. As soon as the cylinder reaches zero at B, the "shorting-bar" is removed and there is a recoil along BC against the force of torsion in the wire and against the

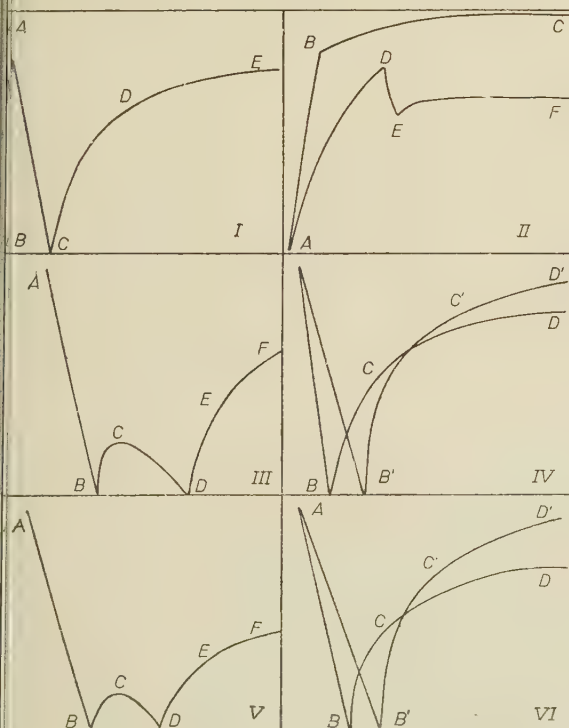


Fig. 7. Description, see text

influence of the current of 30 milli-amperes. When the cylinder reaches C, the forces in the wire overcome the elastic recoil and the cylinder returns towards zero along CD. As soon as it reaches D, the current is entirely cut off when a new recoil, indicated by DEF, appears. It is interesting to note that the recoil along DEF is greater than the recoil BC, which appears to indicate that the system possesses a "memory" of the strain induced along the curve AB.

Finally, the magnitude of the recoil is related to the development of thixotropy in the system as indicated in Fig. 7, IV. The sample of honey is placed in the vessel and the cylinder deflected to the point A. It is held in this position by a current of 18 milli-amperes and stirred by means of the vertical stirrer. As soon as stirring has ceased, the switch is reversed and the cylinder forced back to zero under the influence of a current of 300 milli-amperes. On reaching zero the current is cut off and the cylinder recoils along the curve BCD. The experiment is repeated after the cylinder has been held deflected at A for 5 minutes after stirring has ceased. The increase in viscosity is shown by the decreased slope of the curve AB' and the increase in the recoil by the curve B'C'D'.

The magnitude of the recoil is determined by the angular velocity with which the cylinder is forced back towards zero, the greater the angular velocity the greater is the magnitude of the recoil.

The area of the loop BCD in Fig. 7, III, is an approximate measure of the degree of elasticity in the system. If the honey is allowed to rest in the deflected position for a period of time after stirring has ceased, the area of the loop increases with the resting time. The increase in areas of the loops is an indication of the rate of development of elasticity with increase in setting time.

Similar results are obtained with certain paints containing 1.0% of zinc oleate, or aluminium stearate, as shown in Fig. 7 curves V and VI, which were traced in exactly the same way as Fig. 7 curves III and IV.

"False-body" and "thixotropy"

It has been shown that the study of elastic-recoil affords a simple means of observing the presence of structure in a colloidal system, and, therefore, of recognising any such system as a sol or as a gel. A sol has

no elasticity and, therefore, no structure; a gel is characterised by the presence of elasticity which is an indication of structure.

We are now in a position to determine the intrinsic differences between a system which possesses "false-body" and one which is "thixotropic" in the sense in which these terms were used in the previous paper. On examination of such systems in the thixotrometer, it is soon realised that, in the extreme, we are dealing with two types representing entirely different colloidal regimes, although it is fully appreciated that there exist a great number of paints and enamels which are intermediate in properties between these two extremes. The colloidal environment of the particles can be varied so that one obtains systems in all stages intermediate between the typically "false-body" and the typically "thixotropic" states. As an example of the former type, one may select the system:

30 % titanium oxide; 69 % boiled oil;
1 % zinc oleate; and for the "thixotropic" system:

60 % titanium oxide; 40 % boiled oil.

It should be emphasised that the presence of a soap is not essential for the development of "false-body", and it will be shown later that the property can be obtained in a variety of systems in which the components are oil and pigments alone, or in many colloidal systems composed of aqueous solutions and a disperse solid phase.

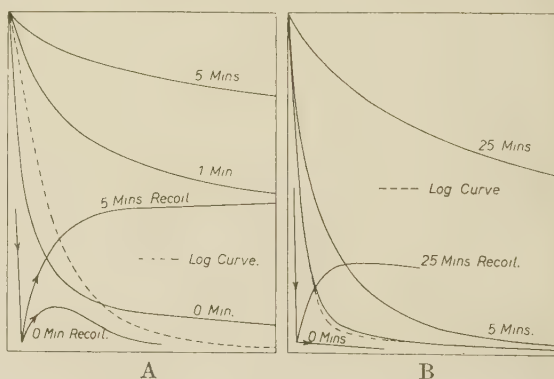


Fig. 8. These curves show that there is a significant rheological difference between "false-body" and thixotropy, as shown by the curves in A and B respectively. The broken line in A indicates the curve for a true liquid, but the curve marked "0 Minute" shows that the paint is an anomalous fluid as soon as stirring has ceased; similarly the presence of elastic recoil, as soon as stirring has ceased, confirms that the system is not a sol, but a gel. As will be seen from the curves, the viscosity of the gel increases with time of rest. In B the "0 Minute" curve coincides with the curve for a true liquid, there is no elastic recoil as soon as stirring has ceased — the system is a sol, on being left at rest the system becomes a gel as shown by the recoil curve after 25 minutes rest.

On examining the former system in the thixotrometer one observes a rapid increase in viscosity during the first minute after stirring has ceased, but the rate of increase is much less during the setting period of 5 minutes as shown in the series of curves in A in Fig. 8. The broken line in the diagram is the time-deflection curve for a true liquid and is, therefore, logarithmic. It is evident that the time-deflection curve for the paint is not logarithmic, and the rate of shear rapidly diminishes at low shearing stresses. The paint is, therefore, not a true liquid, but a plastic. Further, it gives a series of curves similar in form to those illustrated in Fig. 9 IV, where the form of the curve is a function of the original displacement of the cylinder.

Observations on elasticity show that there is a marked elastic-recoil immediately after stirring, as shown by the curve 0 min. recoil. If the paint is allowed to rest for 5 minutes, with the cylinder kept in the deflected position, the elastic-recoil is much

more pronounced and persists for a period of 10 minutes or longer. All these observations show that the system is a gel which is not completely peptised even on vigorous stirring.

In the "thixotropic" system the time-deflection curve for a resting period of one minute is coincident with the curve for zero time. A slight increase in viscosity is observed after 5 minutes and a very marked increase after a resting period of 25 minutes. It will be observed that the logarithmic curve, shown by the broken line, is almost coincident with the curve for zero time, so that immediately after stirring the paint is almost a true liquid. Further, the time-deflection curve is independent of the original deflection of the cylinder and, therefore, similar in form to the curve in Fig. 9, III.

Observations on elasticity show that no measurable elastic-recoil is present immediately after stirring, but becomes apparent after a resting period of 25 minutes, although its duration is less than the duration of the recoil in the "false-bodied" paint after a resting period of 5 minutes. These results show that after stirring the system is a sol but becomes a gel when left at rest. The gel is broken down under the influence of shear and passes into the sol state. That is, it represents the true thixotropic transformation in the original sense of the term.

In a "false-bodied" paint, therefore, there is a very rapid initial increase in viscosity, which soon reaches a maximum value corresponding to the low solid concentration in the system under discussion. In the "thixotropic" paint there is a very slow initial increase in viscosity, but the increase continues for a long period of time and ultimately reaches a high value corresponding to the high solid concentration.

The concentration factor

The influence of solid concentration on "false-bodied" and on "thixotropic" paints also illustrates that they correspond to the lyophilic and lyophobic states or to the gel and sol condition respectively. It is well known that sols, or lyophobic systems, conform to the Einstein concentration viscosity law: that is, the relationship between concentration and viscosity is approximately linear. Gels, or lyophilic systems, do not conform to the Einstein law, as a very small increase in solid concentra-

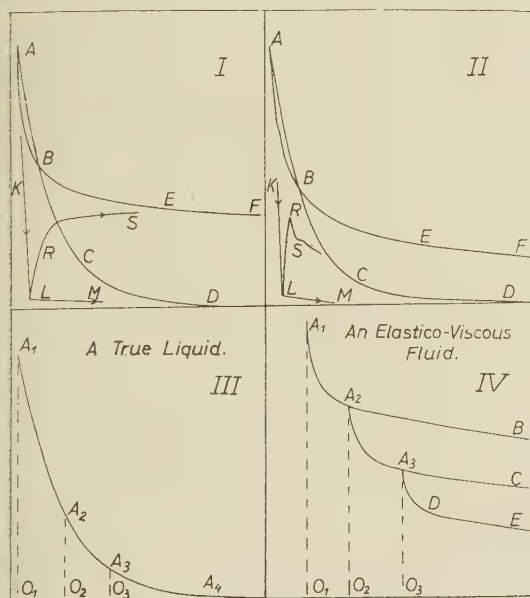


Fig. 9. A comparison of the properties of I, Mayonnaise and II, Dairy Cream with those of a true liquid. A true liquid gives the logarithmic curves ABCD, and no elastic recoil as shown by KLM. The mayonnaise and dairy cream give the non-logarithmic curves ABEF, and elastic recoil as shown by the curves KLMRS. Curve III shows that the time/deflection curve is not dependent on the original deflection of the cylinder, for true liquids. A coincident curve is obtained for the three experiments where the original deflections are shown by A_1 , A_2 and A_3 . Curve IV shows that for a visco-elastic fluid the curve is dependent on the original deflection of the cylinder. Three non-coincident curves are obtained for each of the original deflections A_1 , A_2 and A_3 .

tion results in a very marked increase in viscosity, — these systems behave as if the total volume of the particles were many times larger than the volume of the solid dispersed in the medium. (At very high concentration the Einstein law is no longer valid for systems which are sols at low concentrations, — the system becomes a gel at the stage where the solid concentration leads to the mutual interference in the free movements of the particles.)

Parallel phenomena are observed in paints and enamels; the presence of aluminium or zinc soaps leads to "false-body" in paints where the volume concentration is less than 10%. Similarly, in the absence of soaps, a dispersion of 10% by volume of lithopone in raw linseed oil shows marked elastic-recoil even after vigorous stirring. The structure here is due to the poor dispersing powers of the raw linseed oil and the system is "false-bodied". If a part of the raw oil is replaced by an equal volume of stand oil, the elastic-recoil disappears and the original gel has been converted into a sol.

In a "false-bodied" system a very small increase in solid concentration produces an appreciable increase in viscosity as well as in the degree of "false-body". In "thixotropic" systems small increases in solid concentration have very little effect on the viscosity or on the degree of "thixotropy". If, however, the solid concentration is increased beyond the stage where the medium is able to disperse the particles completely when the system is under shear, then the system becomes "false-bodied". The lower the dispersing power of the medium the lower the concentration necessary to cause the transition from the "thixotropic" to the "false-bodied" state. The conditions are determined by the concentration as well as the dispersing power — in other words by the particle environment.

A study of suspensions by rheological methods affords a simple means of predicting their behaviour when left to rest for a long period — for example a paint or an abrasive liquid polish or a pharmaceutical dispersion of fine particles. In a study of over 500 paints, over a period of many years, the author found that the curves obtained could be classified into four groups, as shown by the four sets of curves in Fig. 10.

The following remarks describe some of the principal differences observed in the

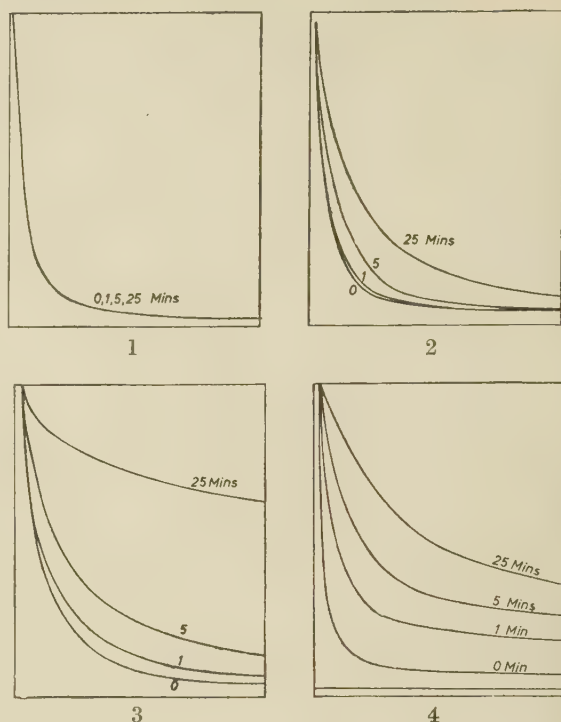


Fig. 10. Four classes of paints indicated by the thixotrometer curves. Class 1. Entire absence of thixotropy; this condition leads to hard settlement. Class 2. Slight thixotropy; these paints form a thin adherent layer below a sticky settlement which can be stirred with difficulty. Class 3. Marked degree of thixotropy. Class 4. Marked degree of thixotropy of the "False-Body" type. Paints in classes 3 and 4 usually remain homogeneous but if they develop syneresis they can easily be redispersed by shaking

four classes of paint after they had been aged over periods of several months:

Class I

The curve shown represents four coincident curves obtained after resting periods of 0, 1, 5 and 25 minutes. There is no indication of the presence of thixotropy, and the form of the curve is identical with that obtained with a true liquid such as glycerine.

This class is chiefly represented by enamels and enamel paints, these contain a low solid concentration and a high proportion of gums or other dispersing agents.

All the members which fall into this class form hard settlements on ageing; the surface of separation between solid and liquid is perfectly defined when sounded with a glass rod. The liquid layer is often coloured with a very low concentration of particles of the pigment in active Brownian movement. The fineness of these particles, their

high degree of peptisation and their active Brownian movement, enables them to remain in suspension for a very long time.

In general, the absence of thixotropy implies complete dispersion of the pigment, and, therefore, leads to a hard settlement. As these paints are free from rigidity or any internal structure, the particles, which obviously are too coarse to be regarded as truly colloidal, settle under the influence of gravity in the same manner as a disperse system of China Clay forms a hard settlement in water.

Class II

Slight evidence of thixotropy is observed after five minutes resting period and a distinct change of viscosity in 25 minutes. On ageing a very thin adherent layer is found at the bottom of the tin and superimposed by a "sticky" or tenacious settlement which can be stirred with difficulty. If a glass rod is stirred into such a settlement and drawn to the surface, a plastic "pear" adheres to the end of the rod. This type of settlement is familiar to every paint chemist. The concentration of pigment rapidly falls with increasing height of liquid, and frequently a clear layer is found in the upper half of the tin.

Class III

In this series the presence of thixotropy is quite distinct, and a large proportion of paints are found in this class. Generally they remain homogeneous for very long periods of time, and may be also regarded as stable systems.

There are many exceptions, however, as these systems sometimes resolve themselves into two distinct layers. The upper layer consists of the medium pure and simple and the lower layer of a concentrated paste formed by the deposition of the pigment. The paste is readily made fluid by shaking the tin and homogeneous system is again obtained.

Class IV

These curves represent a class of paint which is very abundant. The change in viscosity is very marked in the first minute, and can often be observed in 5 seconds after stirring has ceased.

The behaviour of the paints in this class is very anomalous on ageing. A great many are permanently stable; a few develop

syneresis, and the thick paste obtained is easily stirred.

Although these particular experiments refer to paints, that is dispersions of pigments in oil media, the general principles are applicable to all types of colloidal systems. A completely dispersed system, that is one that is devoid of any anomalous viscosity or thixotropy, when left at rest for a long period, yields a hard coherent layer of particles on the base of the container; this layer is much too compact to be re-dispersed by violent shaking or by stirring with a glass rod. Such effects are often observed in suspensions of abrasive polishes, pharmaceutical preparations and numerous other products offered for sale as homogeneous dispersions, their formulation betrays ignorance of the principles of colloidal chemistry. Complete dispersion is therefore not desirable in colloidal preparations expected to remain as homogeneous products for a long period of time. On the other hand, as will be shown later, complete dispersion is essential for the separation of fine particles, from suspension, into different ranges of particle size as they settle, according to Stokes' law, under the influence of gravity during varying periods of time.

The ideal condition for maintaining a homogeneous suspension over long periods of time is the presence of a certain degree of thixotropy. This condition can be attained by the controlled degree of precipitation or peptisation and by selecting the appropriate volume concentration of dispersed particles. If the formulation does not permit the addition of the necessary quantity of solid particles, then it is essential to bring the system to the precipitated state, so that the particles settle into a soft gelatinous layer which can be readily re-dispersed by shaking the container. In this condition the system will probably be resolved into two layers — a clear supernatant layer overlying a concentrated layer of suspension.

It is true that there are exceptions to these generalisations; preparations of colloidal silver, for example, can be prepared in the completely dispersed state and do not settle for very long periods of time. The conditions arise from the extremely fine state of subdivision of the particles and their very active Brownian movement which overcomes the force of gravity. In ordinary industrial preparations, however,

the particles are usually at least $1\ \mu$ in diameter and generally very much larger. In such systems the Brownian movement is not sufficient to keep them in suspension for long periods.

Chapter 6

The twin-Couette viscometer

The apparatus consists, in principle, of two identical Couette viscometers which are caused to rotate in opposite directions. The main features are illustrated in Fig. 11. On the right the pulley DP, connected to a constant speed motor, drives the gear box GB, through a continuously variable gearing consisting of a spring-operated friction disk FD_2 and a friction wheel FW_2 . The position of the friction wheel can be varied from the centre of the disk to the periphery, and its speed thus varied from zero to $V(R/r)$, where V is the velocity of the disk and R and r the radii of the disk and wheel respectively.

The position of the wheel is varied by means of the automatic screw adjustment ASC which is driven by a reversible bevel gearing RG. (This gearing reverses only the direction of the traverse of the wheel across the disk, the disk always rotates in the same direction.)

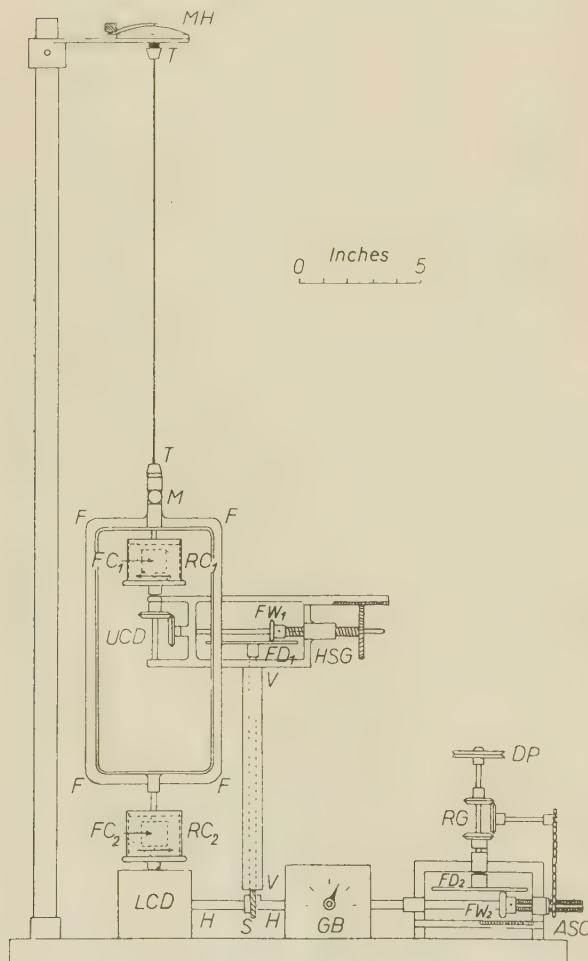


Fig. 11. Diagram of rotation viscometer

In addition to a neutral position, the gear box has three speed ratios: 1:1, 2.5:1 and 15:1, and drives the horizontal spindle HH, which is coupled to the lower rotating cylinder FC, through a set of bevel gears. These lead to the upper rotating disk FD, through the skew-gearing S and the vertical spindle VV.

The friction disk FD_1 drives the friction wheel FW_1 , the position of which can be varied by means of the screw adjustment HSC. The friction wheel FW_1 is carried on a spindle which drives the upper rotating cylinder RC_1 through a pair of bevel wheels. For any given speed of the lower cylinder the speed of the upper cylinder is therefore determined by the position of FW_1 . A graduated scale opposite HSC gives the value of the ratio of the speeds of the two cylinders, and a scale opposite FW_2 gives speed of the lower cylinder – after division by the gear ratio. The non-rotating inner cylinders FC_1 and FC_2 of the two units are rigidly connected to an aluminium framework FFFF which is cast in one solid piece. The inner cylinders are accurately spaced so that the distance between their bases is equal to the distance between the inner surfaces of the rotating cylinders. A short cylindrical rod projects above the top of the frame and terminates in a chuck which holds the lower end of the torsion wire TT which is suspended from a torsion head, fitted with a vernier attachment. The head is mounted on a metal frame carried on a rigid upright pillar fixed into the baseboard. The position of the torsion head can be accurately adjusted so that the point of support of the torsion wire shall be vertically above the axes of the cylinders. The cylindrical rod is also recessed to carry a small plane mirror with its reflecting surface in the plane of the torsion wire. Observations on the movement of the frame are made by means of the usual lamp and scale methods, or they may be recorded photographically as described in the writer's earlier papers. The apparatus is mounted on levelling screws and must be so adjusted that the axes of the cylinders and the point of suspension of the wire are in the same vertical line.

The inner cylinders normally maintain their true positions under the influence of gravity, but in experiments on dilatancy in the regions of high rate of shear, a special set of cylinders fitted with fine pivots is used. In all the experiments described in this paper both cylinders are filled to the same level which is above the surface of the inner cylinders. It is essential to take this precaution, as a great number of colloidal systems possess the property of 'anomalous surface viscosity', and in many dilute colloidal solutions this surface effect may exceed in value the normal viscosity of the solution. The apparatus itself has no direct temperature control, but the experiments are conducted in a well-insulated room in which the temperature is maintained within fairly narrow limits by means of electric heaters. Experience has shown that the temperature variations during any particular experiment have no appreciable effects on the results described below.

It is evident that the apparatus can be used as a simple Couette viscometer by

releasing a screw on the driving wheel on either of the spindles attached to the rotating cylinders. The inner cylinder, immersed in oil, of the unit at rest forms an excellent damping system for the suspended framework.

The difference between true liquids and anomalous fluids

By definition the viscosity of a true or Newtonian liquid is independent of its rate of shear; whereas the viscosity of an anomalous liquid, or non-Newtonian fluid, is a function of the rate of shear. A true liquid, for example castor oil, is placed in the upper unit, and another true liquid in the lower unit. The lower friction wheel is brought near the centre of the friction disk and the upper friction wheel is adjusted so that the speed of the two rotating cylinders is identical. A series of deflections is obtained corresponding to gradually increasing rate of shear. If the deflections are plotted against the rate of shear, the points will lie on a straight line, as shown by AB (Fig. 12). This line can be represented by the equation,

$$d = K (\eta_T - \eta_S) \sigma$$

where d is the deflection, K an instrumental constant, σ the rate of shear, η_S the viscosity of the castor oil and η_T the viscosity of the liquid under test. (It has been found convenient to indicate higher viscosity in the lower cylinder by a positive deflection, and a higher viscosity in the upper cylinder by a negative deflection. This convention is used throughout.) If the fluid in the lower unit is replaced by an anomalous liquid, such as a 2% dispersion of Irish Moss in distilled water, the curve ACDE is obtained. This curve cuts the zero axis at a point corresponding to a rate of shear 3 cm/sec so that at this rate of shear its viscosity is apparently equal to the viscosity of the castor oil. The curve obviously shows that the viscosity of the dispersion is a function of its rate of shear. The writer is not prepared to accept that at a rate of shear of 3 cm./sec. the viscosity of the dispersion is equal to that of the castor oil, as this assumption implies that the velocity-gradient curve across the annulus in each cylinder is the same.

The curve may be represented by the equation

$$d = K (\eta_\sigma - \eta_S) \sigma$$

where η_S is the viscosity of the castor oil

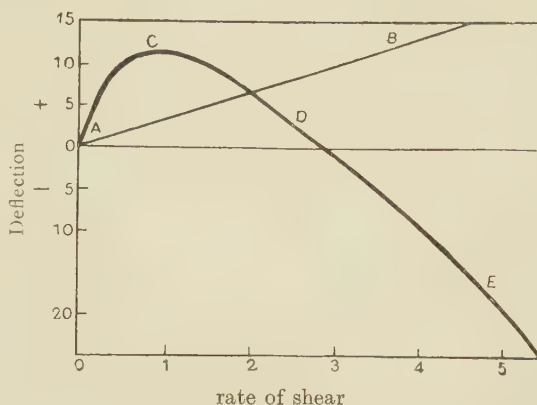


Fig. 12. These curves show the effects observed when (a) true Newtonian liquids are placed in both cylinders of the twin-Couette viscometer and (b) when one cylinder contains a true liquid and the other an anomalous fluid. In (a) as the rate of shear is increased the torque in each cylinder is increased at a rate proportional to the rate of shear; hence the difference in torque is proportional to the rate of shear as shown by the straight line AB. If one cylinder contains an anomalous fluid, the torque does not increase at a rate proportional to the rate of shear as the viscosity is higher at lower rates of shear than at higher rates of shear. One therefore obtains a curve, ACDE, which shows that below 3 sec⁻¹ its viscosity is higher than that of the true liquid in the upper cylinder, but above 3 sec⁻¹ its viscosity is lower than that of the true liquid.

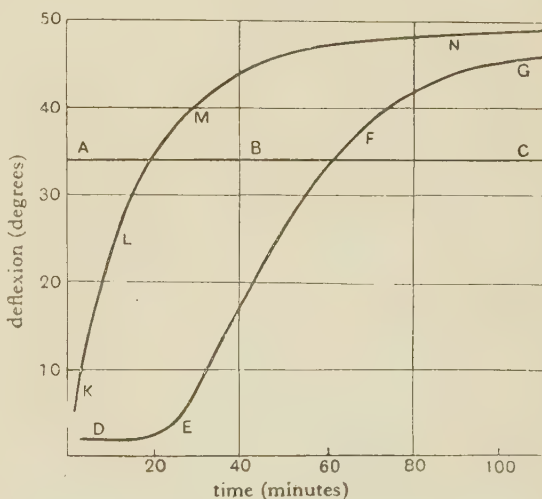


Fig. 13. The curve ABC is that of an anomalous fluid; as it is a straight line, it shows that time has no effect upon the value of the viscosity. KLMN is the curve for a "False-body" system, its viscosity increases rapidly with time; the same is true of the thixotropic system shown by the curve DEFG. The sigmoid curve DEFG shows that the rate of increase in viscosity is very slow at first, later it increases rapidly and finally the rate decreases again. The curve suggests autocatalysis and is similar to that for slow precipitation of colloids. The "False-body" curve is a hyperbola, initial rate of increase in viscosity is high and falls later. It resembles a curve for rapid precipitation of colloids

and η_σ the viscosity of the anomalous fluid at the corresponding rate of shear. The

curve ACDE is found to be independent of the past history and to be a function of the rate of shear alone.

The twin-Couette has numerous applications to the study of non-Newtonian fluids, it can readily demonstrate for example that the viscosity of anomalous systems is a function of rate of shear and independent of time, whereas the viscosity of thixotropic and falsebody systems are dependent on the rate of shear as well as the time of shear or time of rest.

The rate of change in viscosity of these three types of rheological systems can be simply illustrated by the following experiments: the upper cylinder is filled with castor oil and is left at rest throughout the experiments, the lower cylinder is set in motion at constant rate of shear (0.75 cm./sec.) and filled with the system under observation. 1. The lower cylinder is filled with a 2.5% dispersion of karaya gum in distilled water, and observations of the deflection of the spot of light made every two minutes, and the deflection plotted against time. The result is shown by the line ABC, Figure 13. 2. A 10% sulphonated carnauba wax emulsion is placed in the lower cylinder and the curve DEFG is obtained; and 3. a 2.5% alumina gel is placed in the lower cylinder and the curve KLMN is obtained. The viscosity of the gum solution is independent of time, the increase in viscosity of the thixotropic emulsion is represented by a sigmoid curve, and the curve for the false-body alumina gel resembles a hyperbola; the sigmoid curve suggests a type of autocatalysis and is similar to the curve for slow precipitation of colloids by electrolytes, and the hyperbolic curve suggests rapid coagulation by electrolytes.

The measurement of "Yield Value" is carried out in a simple manner. The upper cylinder is filled with castor oil, or another suitable liquid and the gear wheel of the lower cylinder is released so that the cylinder remains at rest. The rate of shear of the upper cylinder is reduced to a very low value by bringing the friction wheels as near the centre of the disks as possible. The thixotropic wax emulsion is poured into the lower cylinder and the apparatus left at rest for 25 minutes. The apparatus is then set in motion, but the spot of light remains at zero as the couple exerted by the slowly rotating castor oil is not sufficient to overcome the rigidity of the gel. As the rate of shear of the upper cylinder is increased

a small deflection is observed as shown by the dotted line AD; this corresponds to the elastic deformation of the gel. When the rate of shear in the upper cylinder reaches a certain value the spot of light is suddenly deflected off the scale as shown at E. This corresponds to the critical value necessary to impart continuous deformation to the gel. If the experiment is repeated after a resting time of 125 minutes the rate of shear corresponding to the point *F* is necessary to produce permanent deformation. If the experiment is repeated on a well shaken emulsion and observations are made as soon as the cylinder is filled, an immediate deflection is observed, the same is true after a resting time of about 10 minutes. In other words a true thixotropic system has zero yield value: the system is a sol, but after a period of rest it develops a yield value: it has become a gel. If the experiments are repeated with an alumina gel the system has a yield value immediately after shaking, and the yield value increases with time of rest. Although the yield value is reduced by shaking, it never becomes zero; in other words a false-body system never becomes a sol under the influence of shear. The gum karaya system shows a yield value which is independent of time of rest.

The twin Couette apparatus is well adapted to the study of the effect of a magnetic field upon the viscosity of colloidal systems, for example. For these experiments the lower rotating cylinder is made of

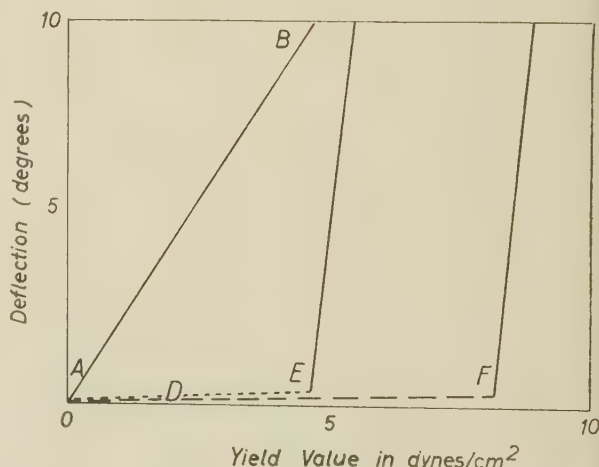


Fig. 14. Results obtained for the Yield Value of 10% emulsion of sulphonated carnauba wax. AE is the value after 25 mins. rest and AF after 125 mins. rest. If the observation is made as soon as stirring has ceased, the curve AB is obtained: the system has zero Yield Value and behaves like a true liquid

"Perspex" and is surrounded by a coil of wire which produces a field of 118 Gauss when an E. M. F. of 12 volts is applied. The liquid in the upper cylinder is selected so that it affords a convenient viscosity. The lower cylinder is filled with a dispersion of black magnetic oxide of iron, 25% by volume, in boiled oil of viscosity 2 poises. This dispersion shows anomalous viscosity in the absence of the field, on application of the current the viscosity is increased at all rates of shear. On the other hand the viscosity is reduced when an alternating current passes through the coil.

A system prepared from 25% by volume of magnetic oxide in stand oil of 10 poises viscosity is Newtonian, but it becomes an anomalous fluid on the application of a field of 118 Gauss, it increases in viscosity when left at rest and behaves as a typical false-body system. As far as is known this behaviour has not been observed before.

Chapter 7

The dispersion coefficient

It has already been shown that an equation of the Einstein type, involving only the volume of the suspended particles, is of little value in calculating the relative viscosity of a suspension; as the same volume concentration of particles in two different oils of the same viscosity yield suspensions of totally different relative viscosities. It is also a well established fact that very small additions of a third component to a suspension of fine particles in a medium may alter the value of the relative viscosity by a factor of 10, 20 or 50 or more. There must, therefore, exist some property of the liquid phase which determines the value of the relative viscosity — or more correctly some inter-relationship between liquid and solid. Such relationship may be determined by the interfacial tension but, so far, we do not possess any definite knowledge. For the present, therefore, we will refer to this factor as the dispersion coefficient of the liquid for the particular solid; a high dispersion coefficient yields a dispersion of low relative viscosity, and a low dispersion coefficient to a high relative viscosity. For example, two parts of a titanium oxide dispersed in one part of refined linseed oil yielded a suspension with a relative viscosity of 105 at a certain rate of shear; whereas two

parts of the same TiO_2 dispersed in one part of a polymerised stand oil gave a relative viscosity of 7.5 at the same rate of shear. The refined linseed oil has, therefore, a low dispersion coefficient for TiO_2 , but the polymerised stand oil has a high dispersion coefficient. It should be possible to evaluate the dispersion coefficient in quantitative terms by rheological methods, but the problem is one of extreme difficulty as both volume concentration and rates of shear are significant variables influencing the value of the relative viscosity. Although we cannot, at present, evaluate dispersion coefficients in quantitative terms, we can say that a medium, A, has a higher dispersion coefficient than medium B, and we are thus able to study the comparative values of the dispersion coefficients of various media and the effects of a third component upon these values.

The variations in the values of dispersion coefficients are illustrated very clearly in Fig. 15 which shows the effects obtained by dispersing 2 parts of zinc oxide and 1 part of a medium composed of polymerised stand oil and di-butylphthalate. The viscosities of the suspensions were measured at three different rates of shear and the curves illustrate that the relative viscosity decreases rapidly with increasing proportion of polymerised oil; in other words, the polymerised oil has a much higher dispersion coefficient than di-butyl-phthalate.

The relative viscosity curves obtained at the three different rates of shear show that the dispersions are anomalous fluids, and that as the proportion of polymerised oil is increased the curves gradually approach each other. In other words, the degree of structure gradually decreases with the increase in the proportion of polymerised oil. At a concentration of 100% polymerised oil the three curves coincide and therefore the system is completely dispersed.

We can apply this method to a solution of the problem of the type "What proportion of polymerised stand oil of 40 poises is necessary to disperse 2 parts by weight of TiO_2 in refined linseed oil?" It is only necessary to prepare media composed of 5% stand oil, 15% stand oil, 25% stand oil, etc., grind the requisite amount of TiO_2 in each medium and determine the viscosities of the dispersions in the Couette viscometer at the three rates of shear. Figure 16 shows schematically the results obtained. It will be seen that with a propor-

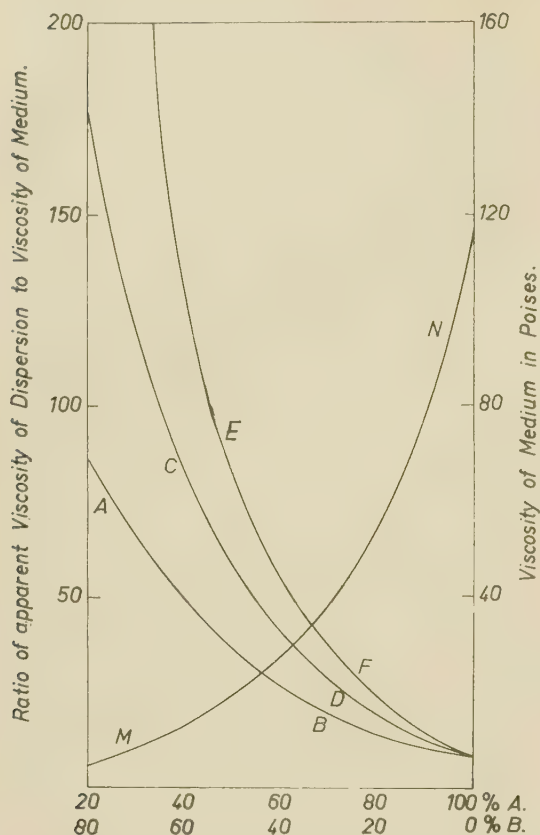


Fig. 15. Effect of the dispersing power of a medium on the dispersion of solid particles. Two parts of zinc oxide were ground in a medium composed of varying proportions of blown castor oil and dibutylphthalate. The viscosities of the suspension were measured at three different rates of shear, the curves show the ratio of the viscosity of the suspension to that of the medium: AB, $\sigma = 2.7 \text{ sec}^{-1}$, CD, $\sigma = 0.45 \text{ sec}^{-1}$ and EF, $\sigma = 0.18 \text{ sec}^{-1}$. MN shows the viscosity of the medium

tion of about 27% stand oil and 73% linseed oil the three curves coincide and with further additions of stand oil the relative viscosity remains constant. At this concentration of stand oil therefore the pigments are completely dispersed. Such a dispersion would, in the course of time, lead to a hard settlement so that it is advisable to use only about 25% of stand oil.

These two sets of curves illustrate clearly that the relative viscosity of the suspensions cannot be related to the viscosity of the dispersing liquid. The relative viscosity is determined by the factor we have described as the dispersion coefficient and is a function not of the liquid alone but of the interrelationship between the liquid and the particles of the dispersed solid.

The value of the dispersion coefficient is the predominant factor in determining the

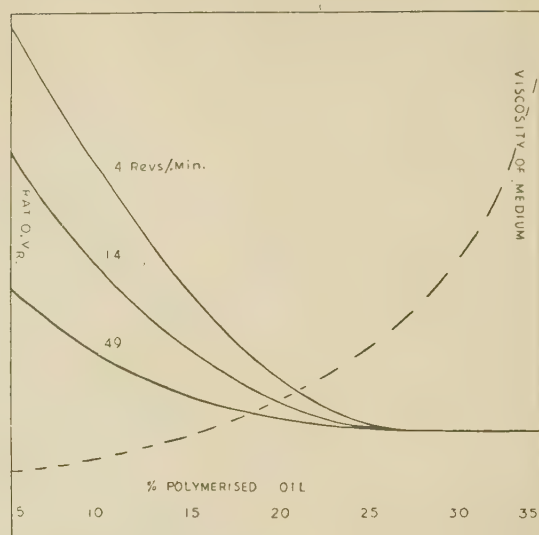


Fig. 16. Effect of increasing the ratio of a dispersing medium to non-dispersing medium upon the relative viscosity of a colloidal dispersion

relative viscosity at a definite rate of shear. Its importance is most easily seen in the study of dispersions in water by the effect of traces of added electrolytes; for example, the addition of a trace of sodium silicate to a 50% suspension of Kaolin in water converts it into a free flowing liquid from which a hard coherent layer settles after several hours but a proportion remains in suspension in active Brownian movement. If, however, to the original suspension traces of calcium chloride are added, the system is precipitated and a soft settlement appears on the bottom of the container.

These principles find extensive applications in industry and are of great importance in processes involving the fine grinding of materials. For example, if one attempts to grind calcium carbonate, dispersed in water, in a pebble mill, one obtains a thick fluid of very high viscosity indicating that the particles are completely precipitated. If, however, one adds 1.0% by weight of Calgon on the calcium carbonate, the viscosity is considerably reduced and the suspension becomes a free flowing liquid. This change in viscosity is, obviously an important factor in the power consumption of the pebble mill. The particles have been peptised and they can be separated into a number of fractions by sedimentation under gravity for increasing periods of time. For example, a period of 5 hours would produce a hard settlement of average particle size 10μ ; the super-

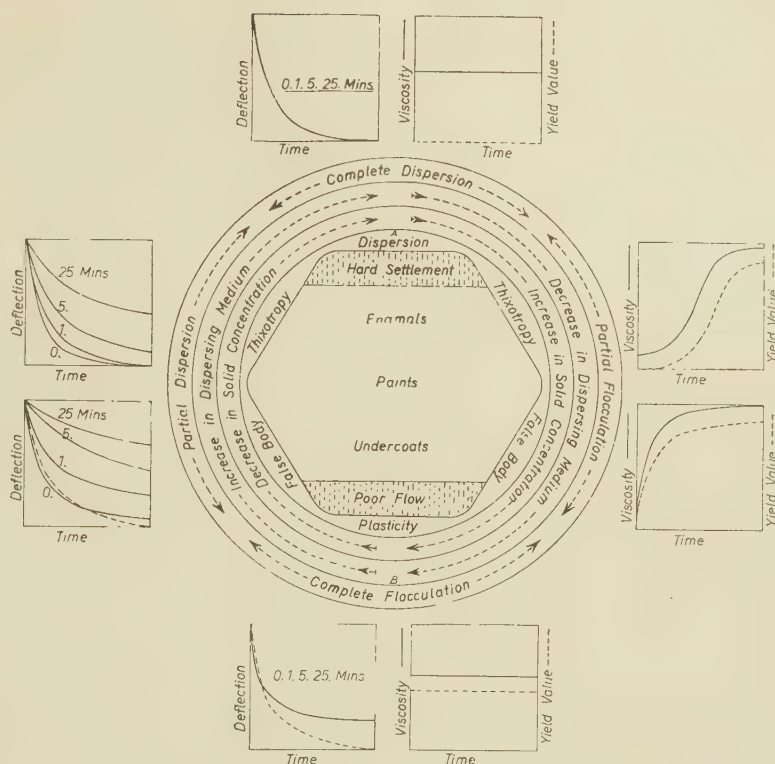


Fig. 17. The circular diagram illustrates the gradual transition from a state of complete dispersion to a state of complete precipitation by the variation in solid concentration and in the amount of dispersing agent. The central hexagon shows the corresponding rheological states. On the left are shown typical "time-deflection" curves as obtained by the electromagnetic thixotrometer; and on the right are shown curves of the rate of change in viscosity and in yield value observed with the twin-Couette apparatus

nant liquid is now run into another vessel and allowed to settle for 15 hours yielding a settlement of average particle size of 6μ . The process could be contained to obtain further fractions of smaller particle size until those remaining in suspension are 1μ or less in diameter. This fraction could be recovered by precipitation with traces of aluminium sulphate or calcium chloride and the resulting precipitate filtered. Similar processes, based on the selection of the appropriate peptising and precipitating agents, find many applications in the pigment industries. The shade of a pigment is a function of its particle size, so that numerous shades can be obtained from a parent material by grinding and separation of the assembly of particles according to their size.

The efficient grinding of calcium carbonate depends upon the selection of the correct dispersing agent, but the preparation of satisfactory coal-oil fuel depends on the selection of the correct precipitating agent. Suspensions of finely divided par-

ticles of coal dispersed in fuel oil have been used as a fuel; in this way one obtains a suspension which is in the peptised condition so that the fine particles settle in the container to form a hard coherent layer. It is, therefore, necessary to add a controlled amount of a precipitating agent which imparts thixotropy or a certain degree of structure to the suspension so that the coal-oil remains homogeneous. It has been possible to select the correct reagents and satisfactory suspensions, stable over long periods, have been produced.

The selection of the correct dispersing agent for any particular colloid system is one of the principal difficulties of applying the methods of colloid science to industrial practice. A great number of peptising agents are highly "specific" in their actions; the ideal agent for dispersing Kaolin may be useless for dispersing carbon black, or the ideal agent for carbon black may be useless for dispersing cement or even coal dust. Colloid chemists are always interested in "specificity of action", for it

must be based on some fundamental principles which, in this instance, still remain to be discovered.

Summary

The author adopts the original Freundlich-Peterfi definition of thixotropy, that is the reversible isothermal gel/sol/gel/transformation induced by shear and subsequent rest. The criterion of a gel is the presence of a "Yield Value", and that of a sol the absence of a "Yield Value". It is recognised, that most of Freundlich's "thixotropic" systems did not conform to this definition; rather they were gels which became less viscous on shearing but never became true sols: such systems the author describes as "false-body" systems.

The author briefly describes his electromagnetic thixotrometer, the "constant reading viscometer", and the "twin-Couette" viscometer, and illustrates their application to the study of the influence of the rate of shear, the measurement of "Yield Value", the influence of the concentration of solid and the effects of the "dispersion power" of the liquid. Figures are shown of curves of "elastic recoil" in such systems as heather honey, mayonnaise, cream, paints and bentonite suspensions; and the applications of "elastic recoil" to the study of structural viscosity. Illustrations are given of the different rheological states obtained by dispersing fine particles in Newtonian liquids and in non-Newtonian fluids. A range of curves illustrates the variations in the effects of time on different types of colloidal systems; and it is shown how these curves can be applied to predict the behaviour of such systems over long periods of time.

Finally a generalised diagram is used to show how the degree of dispersion can be determined from the rheological state of a colloidal system; and it is shown that dispersion increases as we pass along the rheological states:

Structural viscosity — false-body — thixotropy — dilatancy — Newtonian flow.

Zusammenfassung

Der Verfasser übernimmt die Originaldefinition der Thixotropie von Freundlich-Peterfi, das heißt die reversible, isotherme Gel/Sol/Gel-Umwandlung, verursacht durch Scherung und darauf folgende Ruhe. Das Kriterium für ein Gel ist das Vorhandensein einer 'Fließfestigkeit'. Es ist bemerkenswert, daß die meisten der Freundlichschen thixotropen Systeme nicht dieser

Definition entsprechen, vielmehr werden sie nur weniger viskos beim Scheren, werden aber nicht wahre Sole; solche Systeme werden vom Verfasser als 'false-body' (= Schleimkörper) bezeichnet.

Verf. beschreibt kurz das elektromagnetische Thixotrometer, das 'konstant anzeigende Viskosimeter' und das 'Zwillings-Couette-Viskosimeter', und stellt ihre Anwendung zum Studium des Einflusses der Schergeschwindigkeit, zur Messung der Fließfestigkeit, des Einflusses der Konzentration und der Effekte des Dispersionsvermögens einer Flüssigkeit dar. Kurven der elastischen Nachwirkung in Systemen wie Heidehonig, Mayonnaisen, Creme, Farbpigmenten und Bentonit-Suspensionen werden gezeigt, ebenso die Anwendung der elastischen Nachwirkung zum Studium der Strukturviskosität. Es werden Beispiele für die verschiedenen rheologischen Zustände gegeben, die durch Dispersion feiner Teilchen in Newtonschen Flüssigkeiten und nicht-Newtonschen Flüssigkeiten erzielt werden. Eine Reihe von Kurven erläutert die Unterschiede der Zeiteffekte bei den verschiedenen Typen kolloider Systeme und es wird gezeigt, wie solche Kurven zur Voraussage des Verhaltens derartiger Systeme für lange Zeiten verwendet werden können.

Schließlich wird in einem verallgemeinerten Diagramm skizziert, wie der Dispersionsgrad aus dem rheologischen Zustand eines kolloidalen Systems bestimmt werden kann; es wird gezeigt, daß die Dispersion in dem Maße steigt, in dem folgende rheologische Zustände durchlaufen werden:

Strukturviskosität — Schleimkörper — Thixotropie
Dilatanz — Newtonsches Fließen.

Literature Reference

- Freundlich, H., Thixotropy (Paris, 1935).
 Scott Blair, W. G., J. Phys. Chem. **39**, 213 (1935).
 Scott Blair, G. W. A Survey of General and Applied Rheology (page 241) (London 1949).
 McMillen, E. L., Journal of Rheology, **3**, 75, 163, 179 (1932).
 Goodeve, C. F. and Whitfield, G. W. Transact. **34**, 511 (1938).
 Green, H. and Weltmann, R., Industrial and Engineering Chemistry **15**, 201 (1943).
 Pryce-Jones, J., Oil a. Colour Chemists' Association **26**, 3 (1943).
 Pryce-Jones, J., Oil a. Colour Chemists' Association **19**, 295 (1936).
 Pryce-Jones, J., Scien. Instr. **18**, 39 (1941).

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe

Weichheit, Stoßdauer und innere Dämpfung technischer Gummimischungen

Von E. Schreuer

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 11. November 1952)

In der Praxis der Kunststoffprüfungen wird um der einfachen und schnellen Durchführbarkeit willen bei vielen Tests auf eine physikalisch exakt definierte Beanspruchung des Materials verzichtet. Das erhaltene Meßresultat besitzt natürlich empirischen Gebrauchswert, ermangelt aber notwendigerweise des eindeutigen Zusammenhangs mit physikalisch definierten Eigenschaften des zu prüfenden Stoffes. Da auf die Kenntnis dieser Eigenschaften nicht verzichtet werden kann, werden weitere Messungen notwendig, die den Vorteil der einfachen Durchführbarkeit des Testes faktisch wieder aufheben.

Es wird im folgenden gezeigt, daß mit Hilfe der Hertzschen Theorie des Stoßes für einige dieser Tests der Zusammenhang mit physikalisch wohldefinierten Eigenschaften des Materiales herstellbar ist.

1. Voraussetzung und Aussagen der Hertzschen Theorie

Im Jahre 1881 hat H. Hertz für die statische und dynamische Berührung zweier Körper den Zusammenhang zwischen Deformation und elastischen Körpereigenschaften theoretisch behandelt (1).

Die Errechnung des Zusammenhanges gelingt in Strenge und besitzt exakten Gültigkeitsanspruch unter der Voraussetzung ständiger Erfüllung des Hookesschen Gesetzes.

Der statische Zusammenhang zwischen Annäherung x und wirkender Kraft K ergibt sich danach zu

$$K = C \cdot x^{3/2}; \quad [1]$$

darin ist C eine Funktion der elastischen Grundgrößen sowie der geometrischen Abmessungen der zum Kraftschluß kommenden Körper. Für den einfachen Fall zweier sich berührender Kugeln ist C gegeben durch

$$C = \frac{16}{3} \frac{1}{\vartheta_1 + \vartheta_2} \cdot \frac{1}{\sqrt{1/r_1 + 1/r_2}} \quad \text{mit } \vartheta_i = \frac{4(1 - \mu_i^2)}{E_i} \quad [2]$$

E_i , μ_i , r_i sind bzw. Elastizitätsmodul, Poissonsche Zahl und Krümmungsradius der Körper vor ihrer Berührung.

Für eine dynamische Berührung (Stoß) der beiden Körper konnte Hertz auch die maximale Eindringtiefe $x_{\max}$ und die Stoßdauer τ als Funktion der Körpereigenschaften angeben; er fand:

$$x_{\max} = \left(\frac{5 m_1 \cdot m_2}{4 C (m_1 + m_2)} \right)^{2/5} \cdot V^{4/5}, \quad [3]$$

$$\tau = 2,943 \left(\frac{25 m_1^2 \cdot m_2^2}{16 (m_1 + m_2)^2 \cdot C^2 \cdot V} \right)^{1/5}, \quad [4]$$

wobei m_i die Massen der stoßenden Kugeln und V ihre Relativgeschwindigkeit zu Beginn des Stoßes bedeuten.

Obgleich die genannte Voraussetzung für keinen realen Stoff exakt erfüllt ist, insbesondere auch eine Stoßberührung niemals reversibel verläuft, haben sich diese Beziehungen bei der experimentellen Prüfung als weitgehend gültig erwiesen (2,6).

Da die Theorie die räumliche Verteilung der inneren Materialspannungen zu berechnen gestattet, hat Hertz hier die Möglichkeit gesehen, an Stelle der bis dahin gebräuchlichen phänomenologischen Definition und Rangordnung der Härte eine physikalisch definierte Härtebestimmung zu setzen; denn man ist nunmehr in der Lage, den spezifischen Druck anzugeben, bei dem erstmalig die Elastizitätsgrenze überschritten und ein spröder Bruch oder eine bleibende Verformung erzielt wird.

Tatsächlich ist die Hertzsche Theorie, insbesondere durch die Arbeiten von Auerbach (3), zum Ausgangspunkt der ersten modernen Härtebestimmungsmethoden geworden, bei denen die Deformation einer Stoffoberfläche unter der Einwirkung eines kugelförmigen Druckkörpers messend verfolgt wird.

Freilich ist der Zusammenhang mit der Hertzschen Theorie später wieder verloren gegangen, da die Forderung nach technischer Vereinfachung des Verfahrens und die Schwierigkeit in der Bestimmung der Elastizitätsgrenze dazu führten, nicht mehr jene Grenze aufzusuchen, sondern stets und endgültig zu überschreiten. Heute wird als Härtemaß etwa der spezifische Eindruckswiderstand, d. h. die auf 1 cm^2 des bleibenden Eindrucks bezogene Last angesehen (Härteprüfung der Metalle nach Brinell und Vickers und die Kugeldruckprüfung der gummifreien Isolierstoffe). Ein anderes Maß ist der sog. Verformungswert, d. h. einfach die Eindringtiefe eines besonders geformten Körpers unter bestimmter Last (Vorlasthärteprüfung nach Rockwell, sowie verschiedene Gummihärteprüfungen, z. B. DIN-DVM- und Shore-Härte).

All diesen Verfahren ist ihr empirischer Charakter gemeinsam, sowie ihre praktisch völlige Beziehungslosigkeit zu den elastischen Grundgrößen der zu prüfenden Stoffe.

Diese Feststellung gilt in ihrer Allgemeinheit jedoch nicht für die Härte- bzw. Weichheitsprüfung der hoch-

elastischen Werkstoffe, insbesondere der technischen Gummimischungen. Ihre reversible Verformbarkeit ist nämlich so groß, daß die zur Messung angewandten spezifischen Belastungen praktisch noch in den Bereich des Hookeschen Gesetzes und folglich der Gültigkeit der Hertzschen Theorie fallen.

2. Technische Weichheit und Elastizitätsmodul

Nach DIN-DVM 3503, 1938, ist die Weichheit einer Gummiprobe definiert durch die in 10^{-3} cm gemessene Eindringtiefe einer Kugel von 1 cm $\varnothing$, die mit der Vorlast 50 pd und einer Wirklast von 1000 pd auf eine ebene Probe von 0,6 cm Dicke aufgesetzt wird.

Identifiziert man die so definierte Weichheit formal mit der Annäherung x und die Wirklast mit der wirkenden Kraft K der Heziehung [1], so erkennt man sofort den Bezugsvorgang in den Bedingungen der Mertzschen Theorie wieder. Aus [1] und [2] ergibt sich für den statischen Elastizitätsmodul der Probe

$$E = \frac{12(1-\mu^2)K}{16\sqrt{R \cdot x^{3/2}}} \left[\frac{\text{kpdl}}{\text{cm}^2} \right], \quad [5]$$

wenn $E \equiv E_1 \ll E_2$ und $R \equiv r_1 \ll r_2$ gesetzt wird; für alle Proben gilt mit guter Näherung $\mu = 0,5$.

Die Funktion [5] ist für $K = 1 \text{ kpdl}$ und $R = 0,5 \text{ cm}$ im Bereich $0 < x < 80 [10^{-3} \text{ cm}]$ in Abb. 1 dargestellt. Dieser Bereich kennzeichnet zugleich annähernd die Anwendungsgrenzen der Hertzschen Theorie insofern, als für ihre strenge Gültigkeit auch die Voraussetzung $x \ll R$ gefordert werden muß.

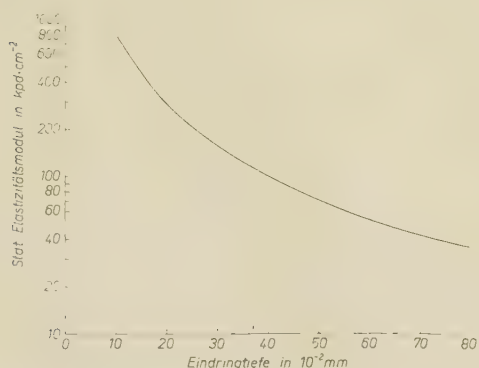


Abb. 1. Elastizitätsmodul als Funktion der Eindringtiefe nach der Hertzschen Theorie. (Berechnet für Kugel- $\varnothing$ 10 mm, Wirklast 1 kpdl)

Wird die Wirklast auf die Kontaktfläche verteilt gedacht und werden für durchschnittliche Typen technischer Gummimischungen Eindringtiefen von 10–60 $[10^{-3} \text{ cm}]$ angenommen, so ergeben sich

mittlere spezifische Belastungen von 5 kpdl/cm^2 für die weichsten, von 30 kpdl/cm^2 für die härtesten Sorten. Diese Lasten sind nicht nur sämtlich klein gegen Bruchlasten, sondern entsprechen auch Dehnungen (5 bis 15%), die nicht wesentlich über den linearen Bereich hinausführen.

Man darf daher erwarten, daß die Funktion [5] recht zuverlässig die statischen Elastizitätsmoduln ergibt, welche sonst beim Dehnungsversuch mit vergleichbaren spezifischen Lasten (und vergleichbarer Belastungszeit) experimentell bestimmt werden.

Indessen darf die nach DVM-Vorschrift ermittelte Einsinktiefe nicht unmittelbar zur Rechnung benutzt werden. Es ist einleuchtend, daß dieser Wert von der aus Zweckmäßigkeitsgründen vorgeschriebenen geringen Probendicke abhängen muß, während die Hertzsche Theorie den Einsinkwert bei verschwindender Vorlast und sehr großer Materialdicke verlangt.

Im Zusammenhang mit anderen Problemen der Eindruckhärteprüfung hat Kuntze (4) untersucht, wie die technische Weichheit sich zu einer „absoluten“ verhält, d. h. die Grenzwerte von Vorlast und Materialdicke festgestellt, außerhalb derer die Einsinktiefe von diesen Parametern unabhängig wird. In Abb. 2 ist das Ergebnis in der Weise graphisch ausgewertet, daß die „absoluten“, d. h. auf jene Grenzparameter bezogenen Eindringtiefen als Funktion der technischen DVM-Weichheit dargestellt sind. Dies Diagramm erlaubt also, technische Weichheiten auf „absolute“ zu reduzieren, die dann mit Hilfe der Abb. 1 unmittelbar zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls dienen können.

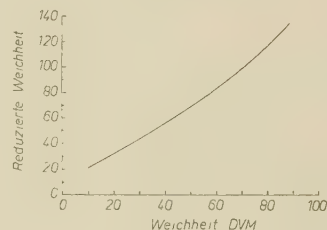


Abb. 2. Zusammenhang zwischen technischer (DVM-) und reduzierter Weichheit. Ermittelt nach Messungen von Kuntze (4)

An einer Reihe von technischen Gummimischungen, die schon zu anderen Untersuchungen gedient haben (5, 6), wurden die oben gezeigten Zusammenhänge geprüft. In der Tab. 1 sind neben den Mischungsnummern die nach DVM-Vorschrift ge-

messen sowie die nach Abb. 2 reduzierten Weichheiten vermerkt*). Sie enthält weiterhin die nach Abb. 1 aus der Theorie errechneten und die experimentell bestimmten Elastizitätsmoduln.

Da die im Prüfprotokoll vorliegenden Spannwerte bei 100% Dehnung wie üblich auf den ursprünglichen, statt auf den aktuellen Querschnitt bezogen sind und eine allzu hohe spezifische Belastung der Proben darstellen, wurden die Elastizitätsmoduln neu bestimmt.

Aus den ca. 5 mm dicken Probplatten wurden Streifen der üblichen Form mit Mittelsteg herausgeschnitten und eine Meßstrecke mit feinen Quecksilbertropfen markiert. Um der merklichen Nachwirkung willen, und um vergleichbare Meßzeiten mit der Weichheitsprüfung zu haben, wurden die Verlängerungen für eine feste Belastungsdauer (1 min) bestimmt. Der aktuelle Querschnitt wurde unter Annahme von Volumenkonstanz der Proben errechnet.

Die spezifische Belastung der Proben ist der mittleren spezifischen Belastung bei der Weichheitsmessung angeglichen; die dabei sich ergebenden Dehnungen sind in der letzten Spalte der Tabelle notiert.

Tabelle 1

Mischungs-Nr.	Weichheit DVM	Weichheit reduz.	E.-Modul in $\frac{kp}{cm^2}$		Dehnung in %
			berechn.	gemessen	
1	20	32	140	225	8,1
2	28	42	92	82	15,6
3	16	28	166	175	10,5
4	47	65	48	43	13,6
5	31	46	80	85	10,3
6	17	29	160	252	9,0
7	28	42	90	81	14,5

In Anbetracht der Erfahrung, daß dynamischer und statischer Modul sich um mehr als eine Größenordnung unterscheiden können, und daß der für 1 min Belastungsdauer gemessene Modul nur einen Zwischenwert in dieser Skala darstellt, ist die erzielte Übereinstimmung erstaunlich gut und der Erwartung völlig entsprechend.

Sie ist darüber hinaus eine glänzende Bestätigung der Hertzschen Theorie, die das Verhalten der Stoffe in dem außerordentlich großen Intervall des Elastizitätsmoduls richtig wiedergibt, das sich von $\approx 10^1 \text{ kpd/cm}^2$ (Weichgummi) bis $\approx 10^6 \text{ kpd/cm}^2$ (Stahl) erstreckt.

*) Die in (5) angegebenen technischen Weichheiten waren seinerzeit an Proben ermittelt worden, die zwar der gleichen Mischung, nicht aber dem untersuchten Material selbst entstammten. Da das Material verschiedenen Fertigungsbedingungen unterlegen und seither auch gealtert ist, wurden sowohl die Weichheit als auch die Rückprallelastizität nochmals bestimmt und zwar diesmal am untersuchten Material selbst. Diese neuen Werte sind den Tabellen 1 und 2 zugrunde gelegt.

3. Stoßdauer und Elastizitätsmodul

Stoßversuche müssen bei ihrer geringen Zeitdauer unter der Wirkung der sehr viel größeren dynamischen Moduln ablaufen.

Messungen der Stoßdauer von Stahlkugeln auf Gummiplatten, die annähernd der Hertzschen Theorie genügen, wurden erstmals von Blauth (6) vorgenommen. Diese Messungen erstrecken sich auf das schon mehrfach benutzte Material der Tab. 1; ihre Ergebnisse sind daher mit den eigenen Untersuchungen in ein konsistentes System einzubeziehen.

Die Stoßdauern τ sind als Funktion der Geschwindigkeit der stoßenden Kugel ermittelt worden. In Abb. 3 sind die gemessenen

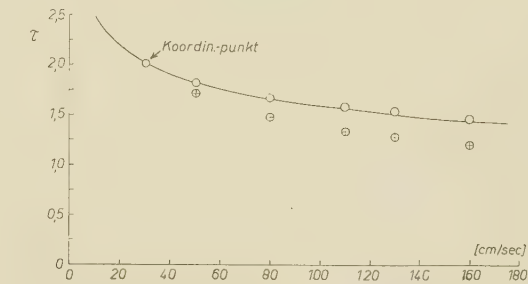


Abb. 3. Relative Stoßdauern τ als Funktion der Stoßgeschwindigkeit
— — — Verlauf nach der Hertzschen Theorie. Meßwerte $\odot$ für sehr hartes (Nr. 3), $\oplus$ für sehr weiches (Nr. 4) Material nach Blauth (6)

senen Werte für das härteste (Nr. 3) und für das weichste Material (Nr. 4) mit dem nach der Hertzschen Theorie zu erwartenden Verlauf verglichen. Die Übereinstimmung ist für das harte Material sehr gut; die Werte für das weiche Material weichen mit zunehmender Stoßgeschwindigkeit vom theoretischen Verlauf ab. Dies ist auch zu erwarten, da die Eindringtiefen mit der Weichheit und der Geschwindigkeit zunehmen und bald nicht mehr als klein gegenüber der Materialdicke angesehen werden können.

Bei der geringen Materialdicke (5 mm) ist die Gültigkeit der Hertzschen Theorie am ehesten für kleine Stoßgeschwindigkeiten zu erwarten.

In der Tab. 2 sind daher für die Stoßgeschwindigkeit 30 cm/sec die an den 7 Proben ermittelten Stoßdauern τ aufgeführt. Die nächste Spalte enthält den wirksamen (dynamischen) Elastizitätsmodul, der sinngemäß dem dynamischen Modul für eine periodische Beanspruchung der Frequenz $\frac{1}{2\tau}$ entspricht.

Tabelle 2

Misch.- Nr	Stoßzeit in 10^{-4} sec	E_{dyn} in 10^3 kpd/cm ²	Eindring- tiefe in mm	Rückprall- elastizität in %		
				gem.	ber.	kor.
1	12,2	2,550	0,12	14	5,6	14
2	19,5	0,977	0,18	15	9,3	17
3	12,1	2,660	0,12	14	6,2	16
4	32,4	0,227	0,32	35	20,6	28
5	22,7	0,551	0,23	22	14,5	22
6	13,2	2,130	0,13	16	7,5	16
7	28,7	0,306	0,29	40	29,4	36

Er kann aus den Beziehungen [2] und [4] errechnet werden, wenn die Kugelmasse $M \equiv m_1 \ll m_2$; $E_{dyn} \equiv E_1 \ll E_2$; $R \equiv r_1 \ll r_2$ gilt. Die Größe von μ wird durch den Übergang vom statischen auf den dynamischen Fall nicht berührt; nach einer Arbeit von Pulfrich (7) ist die zeitliche Nachwirkung ohne Einfluß auf den Wert der Poissonschen Konstanten. Ist so der wirksame Elastizitätsmodul bestimmt, so läßt sich mit Hilfe von [2] und [3] auch die maximale Eindringtiefe ermitteln; sie ist in der nächsten Spalte vermerkt. Die Werte von x_{max} sind, wie man aus dem Verlauf der τ -Werte erwartet, an der Grenze der Bedingung: $x_{max} \ll$ Materialdicke und werden in Wahrheit wohl in keinem Falle ganz erreicht. Die nächste Spalte enthält die Rückprallelastizität, deren Werte wir im folgenden Abschnitt benötigen.

4. Elastizitätsmodul und Rückpralldämpfung

Aus der Zeit- bzw. Frequenzabhängigkeit des Elastizitätsmoduls folgt, daß die Größe des wirksamen Moduls sich auch während des Ablaufes der Beanspruchung ändert. Daraus resultiert bei Wechselbeanspruchung eine Dämpfung, die bekanntlich im Rückprallversuch durch das Verhältnis $\frac{\text{Rücksprunghöhe}}{\text{Fallhöhe}} = 1 - \frac{\Delta A}{A_0}$ ihren Ausdruck findet.

Nach der Maxwell-Kuhnschen Vorstellung läßt sich das zeitliche Abklingen des dynamischen Elastizitätsmoduls in erster Näherung darstellen durch

$$E_{dyn} = E_0 e^{-\frac{t}{\lambda_0}} + E_1 e^{-\frac{t}{\lambda_1}} = E_0 + \Delta E e^{-kt}, \quad (E_1 \equiv \Delta E) \quad [6]$$

d. h. durch die Summe zweier Teilmoduln, die mit den Relaxationszeiten $\lambda_0 = \infty$ (statischer Anteil) und $\lambda_1 = \frac{1}{k} = \frac{\eta}{G}$ (Maxwellscher Viskositätsanteil) zeitlich abklingen.

Mit [6] ergibt die Arbeitsbilanz über eine periodische Beanspruchung eine frequenz-

abhängige stationäre Dämpfung $\Delta A/A$, deren Maximum eintritt, wenn die Relaxationszeit groß gegen die Schwingungsdauer ist; das Maximum wird $\frac{1}{2} \frac{(E_{dyn} - E_{stat})_{max}}{E_{stat}}$.

Dies Ergebnis wird in Analogie zur thermischen Dämpfung elastischer Schwingungen erhalten, deren Maximum zu $\frac{1}{2} \frac{E_{ad} - E_{iso}}{E_{ad}} \approx \frac{1}{2} \frac{E_{od} - E_{iso}}{E_{iso}}$ gefunden wird (8). Für die nichtstationäre Rückpralldämpfung jedoch wird das Ergebnis modifiziert.

Bei der Rechnung wird die vereinfachende Annahme gemacht, es sei der Energieumsatz der hier vorhandenen Deformation reduzierbar auf den Umsatz bei einer einseitigen Dehnung; ferner sei der Querschnitt q_0 unabhängig von der Deformation $\Delta l/l_0$.

Die Deformation $\Delta l/l_0$ wird dann wie bei einer erzwungenen Schwingung sinusförmig, d. h. ungedämpft angesetzt, jedoch mit dem Merkmal des inneren Verlustes, dem zeitabhängigen Elastizitätsmodul. Der aperiodische Anteil der Deformationsarbeit in der ersten Halbperiode der „erzwungenen“ Schwingung wird mit dem Arbeitsverlust der gedämpft abklingenden reellen Schwingung während der gleichen Zeit identifiziert.

Das vollständige Arbeitsintegral lautet dann (T = Schwingungsdauer):

$$A = \int_0^{T/2} q_0 (E_0 + \Delta E e^{-kt}) \frac{\Delta l}{l_0} \cdot \sin \omega t \cdot \omega \cdot \cos \omega t \cdot dt \quad [7]$$

Beachtet man, daß der Wert des viskositätsbedingten Teilmoduls nur vom Betrag, nicht von der Richtung der Deformationsänderung abhängen kann, so erhält man für den aperiodischen Anteil

$$\Delta A = V_0 \left(\frac{\Delta l}{l_0} \right)^2 \cdot \frac{\Delta E}{4} \frac{1 + e^{-\frac{k\pi}{\omega}}}{1 + \left(\frac{k}{2\omega} \right)^2} \quad [8]$$

Setzen wir diesen Arbeitsverlust ins Verhältnis zum Maximalbetrag der in die Schwingung investierbaren verlustfreien Arbeit, zu

$$A_0 = \int_{l_0}^{l_0 + \Delta l} q_0 (E + \Delta E) \frac{l - l_0}{l_0} \cdot dl = \frac{1}{2} V_0 \cdot E_{max}^{dyn} \left(\frac{\Delta l}{l_0} \right)^2, \quad [9]$$

so erhalten wir einen Ausdruck, der für $\omega \gg k$ in die einfache Beziehung übergeht

$$\frac{\Delta A}{A_0} = \frac{\Delta E}{E_{max}^{dyn}} \quad [10]$$

Setzt man folgerichtig ΔE gleich der Differenz der in Tab. 1 und 2 gefundenen Moduln und nimmt man an, es seien die Relaxationszeiten der untersuchten Stoffe in allen Fällen groß gegen die Versuchsdauer, so

sollten die nach [10] berechneten Rückprallelastizitäten mit den experimentell ermittelten Werten übereinstimmen.

Wie diese Erwartung erfüllt ist, zeigt Abb. 4, in der gemessene und berechnete Werte als „Funktion“ der laufenden Mischungsnummer aufgetragen sind. Der praktisch parallel gehende Verlauf der beiden Wertegruppen für sämtliche Materialproben beweist, daß der gefundene physikalische Zusammenhang richtig ist.

Daß die Übereinstimmung nicht auch quantitativ erreicht wird, liegt ohne Zweifel an der Nichtberücksichtigung der inneren Vorspannung des Materials. Wie in (8) am Beispiel der thermischen Dämpfung erläutert wird, führt die Berücksichtigung der Vorspannung zu einer Amplitudenabhängigkeit der inneren Verluste derart, daß ihr Maximum zwischen den ausgezeichneten Fällen $\omega_{\max} = k$ (sehr kleine) und $2\omega_{\max} \gg k$ (sehr große Amplituden) erhalten wird. Die stillschweigend gemachte Voraussetzung, es seien die hier vorkommenden Arbeitsspannungen groß gegenüber inneren Materialspannungen, besteht offenbar nicht zu Recht.

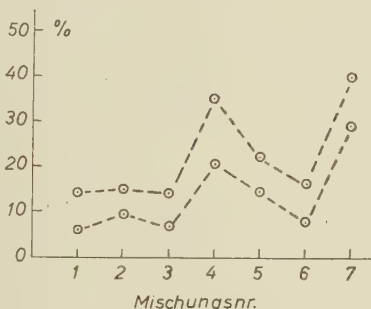


Abb. 4. Gemessene (oben) und berechnete (unten) Werte der Rückprallelastizität für sieben Materialproben

Wird eine Vorspannung angenommen, so ist in dem hier betrachteten Grenzfall hoher Frequenz der Dämpfungswert $\frac{\Delta A}{A_0}$ einfach mit einem Faktor $\frac{\gamma}{1+\gamma}$ zu multiplizieren, worin 2γ den Quotienten

$$\frac{\text{Amplitude der Arbeitsspannung}}{\text{Betrag der Vorspannung}}$$

darstellt (8). In der Tab. 2 sind neben den zunächst berechneten Rückprallhöhen auch

jene angegeben, die erhalten werden, wenn alle Medien mit einer Vorspannung von $\sim \frac{1}{20}$ der Arbeitsspannung versehen gedacht sind. Die Rechnung führt unter diesen Umständen zu einer auch quantitativ befriedigenden Übereinstimmung mit den Meßwerten.

Als Vorspannung hat in jedem Falle die Oberflächenspannung des Materials zu gelten, die in ihrer Größe durchaus nicht gegen die Arbeitsspannungen zu vernachlässigen ist. Daneben müssen in besonderen Fällen auch zufällig (z. B. durch Walztexturen) oder künstlich erzeugte Vorspannungen berücksichtigt werden.

In einer späteren Arbeit soll gezeigt werden, daß es bei Berücksichtigung von Vorspannung gelingt, die Amplituden- und Temperaturabhängigkeit der Rückpralldämpfung rechnerisch mit der Erfahrung in völligen Einklang zu bringen. Es ergibt sich da, daß die innere Dämpfung durch eine künstlich erzeugte Vorspannung gelenkt und ihr Maximum im Frequenzbereich verschoben werden kann.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe durchgeführt. Dem Direktor des Institutes, Herrn Professor Dr. Gerthsen, danke ich aufrichtig für die Überlassung von Institutsmitteln und für sein förderndes Interesse.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß die Hertzsche Theorie des Stoßes geeignet ist, aus Messungen der Weichheit den statischen, aus Stoßversuchen den dynamischen Elastizitätsmodul zu bestimmen. Es wird ferner ein einfacher Zusammenhang abgeleitet, den die Differenz dieser Moduln mit der inneren Dämpfung bei Stoßversuchen besitzt; er wird an der Größe der Rückprallelastizität geprüft und durchaus bestätigt.

Literatur

- 1) Hertz, H., Schriften, Bd. 1, S. 155, auch Journ. f. Math. **92**, 156 (1881).
- 2) Vgl. Hdb. d. Phys. Bd. VI, S. 271f. und S. 557f.
- 3) Auerbach, F., Wiedem. Ann. **43**, 61 (1891), **58**, 359 (1896) u. a.
- 4) Kuntze, W., Wiss. Abh. d. D. Materialprüfungsanst. **2**, Heft 1, S. 64 (1941).
- 5) Schreuer, E., Kolloid-Z. **124**, 176 (1951), **128**, 159 (1952).
- 6) Blauth, E., Diplomarbeit (Karlsruhe 1951).
- 7) Pulfrich, C., Wiedem. Ann. **28**, 87 (1886).
- 8) Schreuer, E., Z. Phys. **131**, 619 (1952).

*Aus dem Forschungsinstitut der Glanzstoff-Courtaulds G. m. b. H. Köln***Beeinflussung der inneren Oberfläche von Zellulosepräparaten***Von H. Grotjahn und K. Hess*

(Eingegangen am 1. 11. 1952)

Einleitung

Die große Reaktionsfähigkeit von genügend weit aufgeschlossenen Zellulosefasern hat schon frühzeitig zu der Vorstellung geführt, daß in den Fasern eine große innere Oberfläche existiert, die für die Reaktionsfähigkeit der Zellulose von großer Bedeutung ist. Diese Reaktionsfähigkeit kann die Zellulose leicht verlieren, wenn sie aus Lösungen, z. B. Kupferamin, gefällt, ausgewaschen und in üblicher Weise getrocknet wird (1). Man bezeichnet dann den Zustand des Fällungsproduktes als „verhornt“ und verbindet mit dieser Eigenschaft die geringe Reaktionsfähigkeit der Präparate. Andererseits sind auch Maßnahmen bekannt, die bei den Fasern zu einer Erhöhung der Reaktionsfähigkeit führen. Diese Maßnahmen bestehen grundsätzlich in der Behandlung mit solchen Reagenzien, die die Fasern aufquellen. Im allgemeinen verschwindet die größere Reaktionsbereitschaft und damit die größere innere Oberfläche wieder beim Entquellen bzw. Trocknen, so daß die gequollenen Fasern und die verhornten Präparate bisher die beiden Extreme darstellen, zwischen denen sich alle möglichen Zwischenzustände in bezug auf die innere Oberfläche einordnen. Es liegen nun schon seit längerer Zeit eine Reihe von Beobachtungen vor, aus denen gefolgert werden kann, daß die durch Quellung erzielbare Vergrößerung, die an die Imbibition mit Quellmittel gebunden ist, durch besondere Maßnahmen auch nach dem Entwässern der Präparate fixiert werden kann. Derartige Maßnahmen sind bekanntlich Entwässern der gequollenen Fasern durch solche organischen

Flüssigkeiten, die mit Wasser mischbar sind und dabei aber nur wenig oder nicht quellend wirken. Dabei wird mit einem leicht flüchtigen Medium, z. B. Äther, nachgewaschen.

Man wird wohl kaum fehlgehen, wenn man zur Deutung dieser Erscheinung z. B. auch mit A. Matthes (2) annimmt, daß die Kapillarräume der in Wasser gequollenen Fasern beim direkten Trocknen sich wieder schließen und daß durch die Gegenwart von mit Wasser mischbaren organischen Flüssigkeiten die Kapillarräume geöffnet bleiben.

Quellung und Oberflächengröße

Eine quantitative Behandlung der Beeinflussung der inneren Oberfläche durch derartige Trocknungsvorgänge ist durch C. H. M. Hunt, R. L. Blaine und J. W. Rowen (3) gegeben worden, wobei die Oberflächenbestimmung an den Faserpräparaten durch Stickstoffadsorption bei minus 196 °C durchgeführt wurde (4). Die Autoren führen die Quellung mit Wasser, gelegentlich auch mit verdünntem Alkali, die Trocknung durch Lösungsmittelaustausch mit Methanol und Benzol durch. Während die Ausgangsfasern (Baumwoll-Linters) eine innere Oberfläche von etwa 0,5 m²/g zeigen, vergrößert sich die Oberfläche nach der Behandlung bis auf 71 m²/g*).

Auch wir haben uns mit der Beziehung von Quellung und der durch Gasadsorption bestimmten inneren Oberfläche an natürlichen Hochpolymeren beschäftigt und sind bei den Zellulosefasern zu ähnlichen Ergebnissen wie die amerikanischen Autoren gekommen**). Wir haben die Untersuchung außer auf Baumwolle (Linters) auf Zellstoffe, Reyonfäden, gemahlene Zellulosefasern, aus Lösungen gefällte Zellulosepräparate, auf Chitinpräparate sowie auch auf zahlreiche andere Körper, wie z. B. Mehl***), ausgedehnt.

Nimmt man an, daß die innere Oberfläche von Zellulosefasern hauptsächlich durch die Begrenzungsflächen der die Fasern aufbauenden Strukturelemente gegeben ist (Grundfibrillen (5) mit einem Durchmesser von etwa 100–200 Å), dann ist zu

*) Bei den uns zur Verfügung stehenden Linters und dem von Hunt, Blaine und Rowen benutzten Entwässerungsverfahren konnte dieser hohe Wert nicht bestätigt werden, was möglicherweise durch die Verschiedenheit der Ausgangspräparate verursacht ist. Unsere Linterspräparate zeigten nach diesem Entwässerungsverfahren eine Oberflächengröße von 12 bis 13 m²/g.

**) Die Hauptergebnisse lagen bereits Ende 1949 vor. Die Veröffentlichung mußte aus äußeren Gründen bis jetzt zurückgehalten werden.

***)) Über die Ergebnisse an Mehl wird in einem anderen Zusammenhang berichtet.

erwarten, daß die Oberfläche unter Wasser noch wesentlich größer ist als sie nach dem Trocknen durch Verdrängung gemessen wird, indem ein Teil der unter Wasser geöffneten Kapillarräume sich beim Verdrängen des Wassers wieder schließt. Man konnte annehmen, daß beim Lockern des Fasergefüges durch Mahlvorgänge und besonders wirkungsvoll geführte Verdrängung eine noch wesentlich größere Annäherung der im trockenen Zustand fixierten Oberfläche an die unter Wasser vorliegende erzielt wird.

Entwässerung durch Destillation azeotroper Gemische

Für die Offenhaltung der Kapillarräume kommt es darauf an, daß auch die letzten Wasseranteile noch in Gegenwart der Austauschflüssigkeit entfernt werden. Dies erreicht man zweckmäßig durch eine kontinuierliche Fortführung des aus den Kapillaren in das organische Lösungsmittel eindiffundierenden Wassers. Das kann man entweder grundsätzlich durch Destillation mit Verdrängungsflüssigkeiten erreichen, die höher als Wasser siedend, oder mit solchen Flüssigkeiten, die mit Wasser azeotrope Gemische bilden. Bei den bisher durchgeführten Versuchen ist bevorzugt die azeotrope Destillation angewendet worden.

Versuchsführung

Die Bestimmung der Oberflächengröße erfolgte aus der Adsorption von Argon bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs, die Auswertung der Isothermen nach Brunauer, Emmett und Teller. Außer den angegebenen Zellstoffen und Reyonfäden wurden Mahlpräparate untersucht, die in Gegenwart von Wasser in einer Kreuzschlagmühle (Strecker-Mühle Modell DKM 00) zerkleinert waren. Als azeotrop destillierende organische Flüssigkeiten wurde im wesentlichen Butanol benutzt und zum Vergleich auch Pyridin, Äthylacetat und Äthanol-Benzol-Gemische.

Meßergebnisse

In den Tabellen 1 und 2 sind Oberflächenwerte für verschiedene Zellstoffe und Baumwoll-Linters in Abhängigkeit vom Trocknungszustand zusammengestellt, woraus man erkennt, daß der übliche

Feuchtigkeitsgehalt von Zellulosefasern von etwa 5—7% keinen Einfluß auf die Oberflächenwerte hat (im allgemeinen 1,6 bis 1,8 m²/g vor und nach dem Trocknen). Beachtlich ist das Ergebnis bei dem letzten Versuch in Tabelle 2, bei dem die Oberfläche nach Trocknen der Linters auf 0% H₂O und Wiederbefeuchtung auf 4,26% auf 1,2 m²/g abgesunken ist.

Tabelle 1

Oberflächengröße verschiedener Zellstoffe mit normalem Wassergehalt und nach anschließender Trocknung im Vakuum bei 100° C.

Bezeichnung des Zellstoffs	Wassergehalt in %	Oberfläche (m ² /g)	
		luftfeucht	trocken
Eidsvold	6,13	1,4	1,5
Modocell	7,23	1,3	1,3
Modocord	5,44	1,4	1,3
Wildshausen spez.	7,19	1,4	1,2
Temming-Linters	5,25	1,7	1,8
Modocord spezial	6,35	1,4	1,3
Buckeye-Linters	5,66	1,7	1,7
Ström-Silk	5,95	1,5	1,5
K. Z. B. U.	5,88	1,4	1,4

Tabelle 2

Oberflächengröße von Linters-Zellstoff (Temming-Linters) während des Verlaufes der Trocknung und nach Wiederbefeuchtung

Art der Vorbehandlung	Wassergehalt (%)	Oberfläche (m ² /g)
bei 23° C im Vakuum 60 Min. entwässert	2,99	1,8
bei 24° C im Vakuum 120 Min. entwässert	1,68	1,7
bei 23° C im Vakuum 14 Std. entwässert	0,50	1,6
bei 60° C im Vakuum 120 Min. entwässert	0,11	1,7
bei 100° C im Vakuum 60 Min. entwässert	0,0	1,7
bei 100° C im Vakuum 3 Std.	0,0	1,9
bei 24° C mit H ₂ O-Dampf im Vakuum befeuchtet	4,26	1,2

Tabelle 3

Oberflächengröße von Reyon-Fasern

Art der Faser	Vorbehandlung	Wassergehalt %	Oberfläche (m ² /g)
Cord-Faser	2 Std. bei 100° C im Vakuum entwässert	0,0	0,3
Reyon-Glanz	2 Std. bei 100° C im Vakuum entwässert	0,0	0,6

Tabelle 4

Die Oberflächengröße von Zellulose nach Entwässerung mit Pyridin, Äthanol-Äther und Butanol

Art des Präparates	Entwässerung	Trocknung	Oberfläche (m ² /g)
Zellstoff	Pyridin*)	1 Std. bei 100° C im Vakuum	3,6
Modocord			
Linters	Pyridin*)	1 Std. bei 100° C im Vakuum	6,2
Zellstoff	Äthanol**)	1 Std. bei 70° C im Vakuum	5,8
Modocord			
Zellstoff	Äthanol-Äther**)	1 Std. bei 70° C im Vakuum	8,1
Modocord			
Zellstoff	Äthanol-Äther**)	2 Std. bei 20° C im Vakuum	7,6
Modocord			
Zellstoff	Äthanol-Äther**)	2 Std. bei 20° C im Vakuum	9,5
Modocord			
Zellstoff	Äthanol**)	1 Std. bei 80° C im Vakuum	4,7
Alphalint			
Zellstoff	Butanol*)	2 Std. bei 100° C im Vakuum	37,7
Modocord			
Reyon	Butanol*)	2 Std. bei 100° C im Vakuum	36,0
Zellstoff	Butanol**)	2 Std. bei 100° C im Vakuum	21,9
Modocord			

*) Azeotrope Destillation

**) Ausschütteln

Viskose-Reyon hat gegenüber Zellstoff eine erheblich kleinere Oberfläche im getrockneten und ungetrockneten Zustand, nämlich nur etwa 0,3—0,6 m²/g.

Weitere Versuche beziehen sich auf Oberflächengrößen von Zellulosefasern in Abhängigkeit von der Entwässerung mit hydrophilen organischen Flüssigkeiten, die in ihrer Wirkung durch einfaches Ausschütteln (vgl. die Versuche in Tabelle 4) und durch azeotrope Destillation geprüft wurden. Man erkennt gegenüber den Oberflächengrößen der Ausgangsfasern (Tabellen 1 und 2) durch Ausschütteln eine Vergrößerung der Oberfläche etwa auf das 2—3fache. Die Vergrößerung dürfte also z. B. den von A. Matthes diskutierten Fällen entsprechen.

Wesentlich günstiger liegen die Verhältnisse bei Entwässerung durch azeotrope Destillation, wie aus den Butanol-Versuchen der Tabelle 4 hervorgeht (Oberflächenvergrößerung um mindestens das 20fache).

Die Tabellen 5 und 6 enthalten die Oberflächenbestimmungen an feucht vermahlenden Zellstoffen verschiedener Herkunft bei einer Mahldauer von 10 min bis 30 min, wobei die Oberflächengröße bis über 200 m²/g ansteigt.

Alle diese Präparate sind schöne weiße, lockere Pulver von außerordentlich hoher Reaktionsfähigkeit.

Tabelle 5

Die Oberflächengröße von Zellstoff nach Mahlung in der Streckermühle und Entwässerung mit organischen Lösungsmitteln

Zellstoff	Mahldauer in Min.	Entwässerung	Trocknung im Vakuum	Oberfläche (m ² /g)
Modocord	120	Äthanol-Äther	90 Min. bei 70° C	114
Modocord	120	Äthanol-Äther	30 Min. bei 105° C	114
Modocord	120	Äthanol	75 Min. bei 70° C	69
Alphalint	10	Äthanol	60 Min. bei 80° C	41
Alphalint	20	Äthanol	60 Min. bei 80° C	50
Alphalint	40	Äthanol	60 Min. bei 80° C	76
Alphalint	100	Äthanol	60 Min. bei 80° C	112
Alphalint	180	Äthanol	60 Min. bei 80° C	112

Tabelle 6

Die Oberflächengröße von Zellstoff nach Mahlung in der Streckermühle und Entwässerung mit Butanol

Zellstoff	Mahldauer	Entwässerung	Trocknung im Vakuum	Oberfläche (m ² /g)
Modocord	15 Min.	Butanol	60 Min. bei 100° C	184
"	30 "	"	"	178
"	1 Std.	"	"	200
"	2 "	"	"	207
"	3 "	"	"	188
"	4 "	"	"	193
"	5 "	"	"	195

Tabelle 7

Oberflächengröße von Zellulosepulvern, die durch Fällung von Viskosen in fein verteilter Form hergestellt wurden

Fällung	Entwässerung	Oberfläche (m ² /g)
Spinnbad	Butanol	269
"	"	277
"	"	294
"	"	276

Noch höhere Oberflächen haben wir an unter geeigneten Bedingungen gefällten und durch azeotrope Destillation getrockneten Zellulosepulvern beobachtet (Tabelle 7).

Bei längerer Einwirkung von Luftfeuchtigkeit auf die absolut trockenen oberflächenreichen Zellulosepräparate verringert sich die Oberflächengröße wieder, wie

aus diesbezüglichen Versuchen in Tabelle 8 zu ersehen ist. Eine ähnliche Wirkung übt auch die Anwesenheit von trockenem gasförmigen Ammoniak (6) bei tiefer Temperatur aus (Tabelle 9).

Tabelle 8

Einfluß von Luftfeuchtigkeit auf die Oberflächengröße von Zellstoff nach Entwässerung mit Äthanol
Zellstoff Alphasint

Vorbehandlung	Oberfläche (m ² /g)
3 Std. gemahlen, mit Äthanol entwässert, bei 80° C 1 Std. im Vakuum getrocknet	111
anschließend 8 Tage offen an der Luft gestanden, 1 Std. bei 80° C im Vakuum getrocknet	66,0
mit Äthanol entwässert, bei 80° C 1 Std. im Vakuum getrocknet	5,2
anschließend 8 Tage offen an der Luft gestanden, 1 Std. bei 80° C im Vakuum getrocknet	3,3

Tabelle 9

Veränderung der Oberflächengröße von gemahlenem und mit Butanol entwässertem Zellstoff Modocord durch Einwirkung von Ammoniak bei tiefer Temperatur

	Oberfläche (m ² /g)
2 Std. bei 100° C im Vakuum getrocknet	129
anschließend bei -78° C mit NH ₃ von 30 Torr gesättigt	19,4
NH ₃ bei 20° C im Vakuum vollständig entfernt	18,6

Vergleich der Meßwerte mit der aus den Dimensionen der Grundfibrillen errechneten Faseroberfläche

Mit den Mahlpräparaten und Fällungsprodukten sind für die wirksame Oberfläche Werte erreicht, die in ihrer Größenordnung dem Grenzflächenwert entsprechen, der sich aus den Dimensionen der Grundfibrillen schätzen läßt. Nimmt man die durchschnittliche Größe der Grundfibrillen mit etwa 200 Å an, dann ergibt sich eine Gesamtfibrillenoberfläche von 132 m²/g. Der Vergleich der experimentell erreichten Oberflächenwerte mit der aus den Grundfibrillen geschätzten inneren Oberfläche gilt selbstverständlich nur für die Mahlpräparate, die, wie früher elektronenoptisch nachgewiesen wurde, bis zu den Grundfibrillen aufgelockert sind.

Zusammenfassend ergibt sich aus der systematischen Verfolgung des Zusammenhanges zwischen Entwässerung, innerer

Oberfläche und Faserzerkleinerung, daß man die durch die innere Morphologie der Fasern gegebenen Grenzflächen als wirksame Oberflächen bei der Herstellung von Zellulosepräparaten in dem weiten Bereich zwischen 0,5 und etwa 300 m²/g nutzbar machen kann. In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, daß aus anderen Versuchsergebnissen, wie z. B. aus den röntgenographisch geschätzten Dimensionen der kohärenten Bereiche oder auch aus der röntgenographischen Verfolgung der mikroheterogenen Umsetzung (7) eine obere Grenze für diese Oberfläche von 600 m²/g diskutiert worden ist, eine Größe, auf die die nunmehr experimentell direkt erwie- senen Werte durchaus konvergieren (8).

Theoretische Betrachtung

Die Entquellungserscheinungen kann man durch Heranziehen der Haftpunkttheorie in folgendem Sinne verständlich machen. In den ungequollenen Fasern liegen die Strukturelemente, d. h. die Grundfibrillen, so eng nebeneinander, daß sich in gewisser Verteilung Valenzfelder zwischen den Hydroxylgruppen benachbarter Oberflächenmoleküle der sich berührenden Grundfibrillen ausbilden. Bei der Quellung in Wasser werden diese Bindungen durch Solvation gelöst. Durch weitere Wasserbindung an den Oberflächen der Grundfibrillen bilden sich wassergefüllte Kapillaren aus. Während beim normalen Entwässern durch Verdunstung dieser Vorgang rückläufig wird, ergibt sich in Gegenwart eines mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittels folgendes Bild. In Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis stellt sich ein Verteilungsgleichgewicht zwischen dem von der Zellulose gebundenen und dem in der flüssigen Phase gelösten Wasser ein. Auf diese Weise wird der im wassergequollenen Zustand vorhandene Kapillarraum entsprechend der Entfernung des Wassers zunehmend mit Verdrängungsflüssigkeit erfüllt. Bei der Quellung ausschließlich in Wasser wird eine gewisse Beziehung zwischen den Zellulosemolekülen an der Kapillaroberfläche noch durch die Wasserschicht vermittelt, die die Moleküle nach Maßgabe der Abnahme der Wasserschicht durch Verdunsten wieder näherbringt, bis sie schließlich bei völligem Entfernen des Wassers durch Haftpunkte wieder vereinigt werden und die Kapillarräume verschwinden. In Gegenwart des

Verdrängungsmittels aber besteht durch die Schicht des Verdrängungsmittels hindurch keine Beziehung zwischen den Ketten, so daß die Kapillarwände sich nach Maßgabe der Entfernung des Verdrängungsmittels nicht oder nur sehr unvollkommen wieder nähern können und die Kapillarräume erhalten bleiben.

Literatur

1) K. Hess, Die Chemie der Zellulose und ihrer Begleiter, (Leipzig 1928) S. 321.

2) A. Matthes, Kolloid-Z. **108**, 79, (1944).

3) C. H. M. Hunt, R. L. Blaine u. J. W. Rowen, Text. Res. Journ. **1950**, 43.

4) St. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, Journ. Americ. Chem. Soc. **1938**, 309.

5) K. Hess, Kunstseide und Zellwolle **28**, 339 (1950).

6) vgl. dazu K. Hess, und J. Gundermann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **70**, 1803 (1937).

7) K. Hess und C. Trogus, Z. phys. Chem. B **15**, 157 (1931).

8) vgl. dazu auch K. Hess, und W. Gramberg, Kolloid-Z. **97**, 87 (1941) bes. S. 94/95.

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem

Die Refraktion homologer Polystyrole

I. Der fixiert-flüssige Zustand

Von Kurt Ueberreiter und Gerhard Kanig

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 13. November 1952)

Einleitung

Das Refraktometer ist schon verschiedentlich mit Erfolg zur Untersuchung von Hochpolymeren benutzt worden. In den meisten Arbeiten interessierte besonders die Ermittlung der Einfriertemperatur mit Hilfe der Refraktometrie (1 — 10). Die Einfriertemperatur gibt sich durch einen mehr oder weniger scharfen Knick auf der Brechungsindex-Temperatur-Kurve zu erkennen.

An Hand von Polystyrolfraktionen als Beispiel für eine polymerhomologe Reihe wurden in dieser Arbeit refraktometrische Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Polymerisationsgrad durchgeführt. Systematische Untersuchungen liegen unseres Wissens bisher darüber nicht vor. Bei einigen Arbeiten sind refraktometrische Untersuchungen bei konstanter Temperatur über die homologe Paraffin-Kohlenwasserstoff-Reihe ausgeführt worden (3), (11 — 16).

Der erste Teil dieser Arbeit wird über die Messungen der Refraktion im flüssigen oder fixiert-flüssigen Zustand der Polystyrole berichten.

Experimenteller Teil

Die einzelnen Polystyrolfraktionen (Polymerisationsgrade bzw. Molekulargewichte s. Tab. 1) wurden aus zwei thermisch bei

220° und 300° C ohne Katalysator hergestellten Polymerisaten durch fraktionierte Fällung gewonnen, wie in einer früheren Arbeit (17) beschrieben wurde.

Die Brechungsindices wurden mit einem Abbé-Refraktometer von Zeiss-Opton gemessen*), das mit einem Elektro-Thermostaten versehen war, so daß Messungen zwischen Zimmertemperatur und etwa 200° C durchgeführt werden konnten. Die Brechungsindices zeigten einen mittleren Fehler von $\pm 2 \cdot 10^{-4}$.

Die spezifischen Volumina der einzelnen Fraktionen wurden in Dilatometern gemessen, die im Hochvakuum mit Quecksilber gefüllt wurden. Weiterer Einzelheiten wegen verweisen wir auf die Arbeit (17); bei sauberem Arbeiten ließen sich die spezifischen Volumina bis auf einen mittleren

Tabelle 1

M	P	$N_e = 2/P$	r_0	r_{50}	r_{100}	r_{150}
208	2	1	0,3291	0,3310	0,3328	0,3347
208	2	1	0,3289	0,3307	0,3326	0,3344
348	3	0,597	0,3254	0,3272	0,3291	0,3309
840	8	0,248	0,3219	0,3236	0,3254	0,3271
1 210	12	0,172	0,3214	0,3231	0,3248	0,3266
4 640	45	0,045	0,3209	0,3226	0,3244	0,3262
4 640	45	0,045	0,3207	0,3224	0,3242	0,3259
14 500	140	0,014	0,3199	0,3215	0,3231	0,3247
14 500	140	0,014	0,3199	0,3217	0,3235	0,3253
32 400	311	0,006	0,3206	0,3219	0,3235	0,3252

P = Polymerisationsgrad,

M = Molekulargewicht,

$N_e = 2/P$ = Molenbruch der Kettenendglieder,

$r_0, r_{50}, r_{100}, r_{150}$ = spezifische Refraktionen bei 0°, 50°, 100° und 150° C.

*) Herrn Chemotechniker A. Fleischer danken wir für die Durchführung der Messungen

Fehler von $\pm 1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ genau bestimmen.

Meßergebnisse

In Abb. 1 sind die Meßwerte des Brechungsindex n von Polystyrolen verschiedener Kettenlänge gegen die Temperatur t aufgetragen. Die Messungen erstrecken sich vorerst nur über das flüssige (bei kurzen Ketten) oder das fixiert-flüssige Zustandsgebiet. Die Punkte liegen in einem Temperaturintervall von 100° ziemlich genau auf Geraden, deren Gefälle mit zunehmendem Polymerisationsgrad abnimmt.

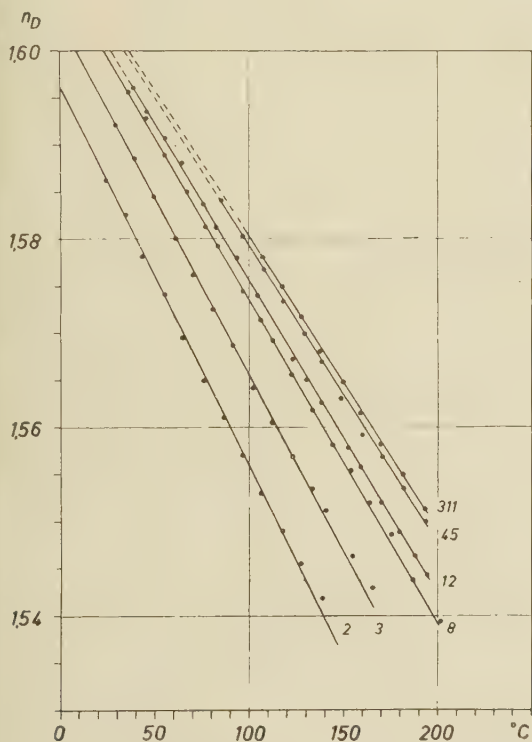


Abb. 1. Der Brechungsindex verschiedener Polystyrolfraktionen in Abhängigkeit von der Temperatur

Die zu diesen Kettenlängen gehörigen Volumen-Temperatur-Kurven lassen sich aus einer Formel entnehmen, die aus Messungen in vorangehenden Arbeiten (17) und (18) gefunden wurde:

$$v = 0,7674 + (5,46 \cdot 10^{-4} + 3,48 \cdot 10^{-4}/P) T \quad [1]$$

Zur Berechnung der Refraktion aus dem Brechungsindex und spezifischen Volumen nimmt man am besten die Lorenz-Lorentzsche Beziehung

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad v = \text{spezifisches Volumen} \quad [2]$$

r = spezifische Refraktion

Die Refraktion ist sowohl vom Polymeri-

sationsgrad als auch von der Temperatur abhängig, es empfiehlt sich daher das Studium ihrer Isopolymeren und Isothermen. In Abb. 2 sind die Isopolymeren, also die Kurven der spezifischen Refraktion von Polystyrolen verschiedenen Polymerisationsgrades gegen die Temperatur aufgetragen. Sie bilden eine Schar untereinander paralleler Geraden, deren Anstieg im Mittel

$$\left(\frac{\partial r}{\partial t}\right)_P = 3,52 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ Grad}^{-1} \quad [3]$$

beträgt. Bekanntlich sagt die L-L-Beziehung [2] eine Unabhängigkeit der Refraktion von der Temperatur aus. Es wird jedoch allgemein beobachtet, daß r mit steigender Temperatur etwas zunimmt (19), (20). In vorangehenden Arbeiten (17) und (18) wurde gezeigt, daß das Volumen von polymerhomologen Styrolen in einfacher Weise additiv aus den Kettenend- und -mittelgliedervolumen zusammengesetzt werden kann. Es liegt natürlich nahe, zu erwarten, daß auch die Molrefraktion einer Polystyrolkette R_k sich additiv aus den Refraktionswerten der Kettenend- (R_e) und -mittelglieder (R_m) zusammensetzen läßt, worauf schon L. Horner (3) hinweist, ohne es allerdings experimentell nachzuweisen. Die Molekularrefraktion einer polymeren Kette aus P Struktureinheiten beträgt dann

$$R_k = M \cdot r_k = (P - 2) R_m + 2 R_e \quad [4]$$

zunächst unter der Voraussetzung, daß die beiden Endglieder der Kette die gleiche Konstitution besitzen. Führt man die Molbrüche für die Endglieder (N_e) und Mittelglieder (N_m) ein und setzt voraus, daß die Endglieder im Mittel dasselbe Molekulargewicht haben wie die Mittelglieder, nämlich $M_e = M_m = 104$, dann erhält man

$$N_e = 2/P \quad \text{und} \quad N_m = (2 - P)/P \quad [5]$$

und deshalb aus [4] die spezifische Refraktion der Kette

$$r_k = N_m r_m + N_e r_e \quad [6a]$$

r_m = spez. Refraktion des Mittelgliedes und
 r_e = spez. Refraktion des Endgliedes,

oder

$$r_k = r_m + (r_e - r_m) N_e \quad [6b]$$

Gleichung [6b] zeigt, daß man eine lineare Beziehung zwischen der spezifischen Refraktion der Polystyrolfraktionen und N_e oder $2/P$ wegen der Beziehung [5] zu erwarten hat.

In Abb. 3 sind die 0° -, 50° -, 100° - und 150°C -Isothermen der spezifischen Refraktion ge-

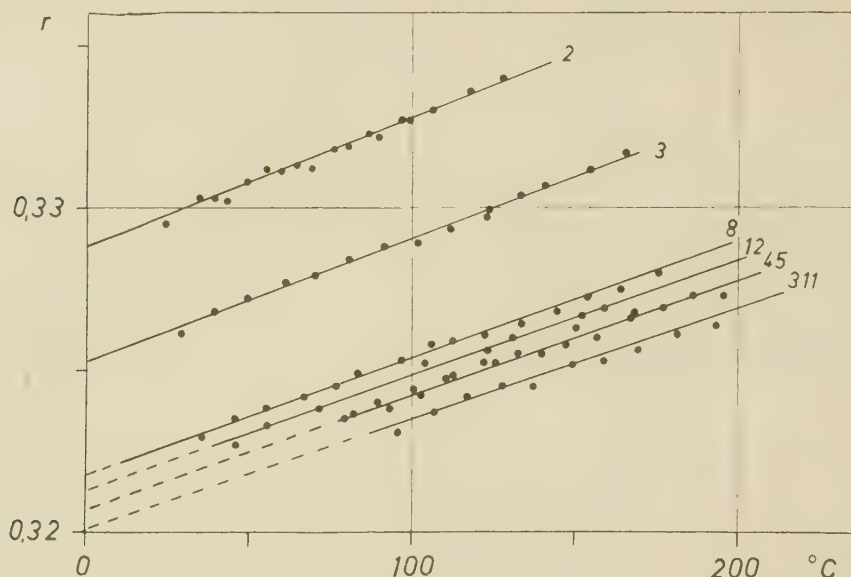


Abb. 2. Die spezifische Refraktion verschiedener Polystyrolfraktionen in Abhängigkeit von der Temperatur

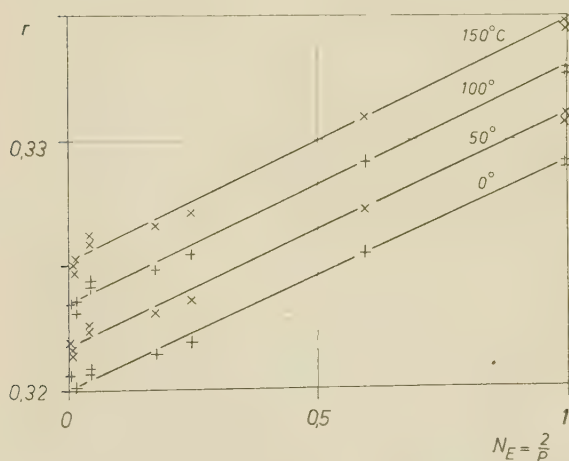


Abb. 3. Die spezifische Refraktion bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit vom Molenbruch des Kettenendgliedes

gen N_e aufgetragen (s. auch Tab. 1). Die Vermutung einer linearen Beziehung zwischen beiden Variablen bestätigt sich. Die Geraden der Abb. 3 bilden eine Schar untereinander paralleler Geraden mit dem Anstieg

$$\left(\frac{\partial r}{\partial N_e}\right)_t = 925 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3. \quad [7]$$

Sie zeigen, daß im ganzen, hier untersuchten Temperaturbereich die Molrefraktion der Ketten sich additiv aus den Molrefraktionen der Kettenend- und -mittelglieder zusammensetzen läßt.

Die Kurven beschreiben alle den Zustand oberhalb der Einfriertemperatur, bei sehr

kurzen Ketten also den flüssigen, bei langen den Zustand flüssig mit fixierter Struktur. Da das Übergangsgebiet fest-(fixiert)-flüssig, das Einfriergebiet, kettenlängenabhängig ist, wurden wegen der Betrachtung der Kurven in einem gleichen Temperaturintervall bei Stoffen mit hochliegender Einfriertemperatur Werte verwendet, die durch Extrapolation des gradlinigen Verlaufes der spezifischen Refraktion-Temperatur-Kurven oberhalb der Einfriertemperatur gefunden wurden (in Abb. 2 gestrichelt).

Die spezifische Refraktion ist also eine Funktion von Temperatur und Kettenendglied-Molzahl, $r = f(t, N_e)$, bildlich gesehen eine Fläche im dreidimensionalen r, t, N_e -Raum. Da die partiellen Ableitungen dieser Funktion nach t [3] und N_e [7] konstant sind, muß die Fläche eine Ebene sein, deren Gleichung durch

$$r = r(0,0) + \left(\frac{\partial r}{\partial t}\right)_{N_e} t + \left(\frac{\partial r}{\partial N_e}\right)_t \cdot N_e \quad [8]$$

gegeben ist. Der Wert von $r(0,0)$ läßt sich aus Abb. 3 durch Extrapolation der 0°C-Isotherme auf die Endgliedmolfraktion Null ablesen; man erhält $r(0,0) = 0,3200$. Damit ergibt sich für den speziellen Fall einer homologen Polystyrolreihe für die spezifische Refraktion die Beziehung

$$r = 0,3200 + 3,52 \cdot 10^{-5} t + 9,25 \cdot 10^{-3} N_e \quad [9a]$$

In einer vorangehenden Arbeit (18) wurde nun gezeigt, daß bei unfractionierten Polystyrolen der Polymerisationsgrad P in Beziehung [5] durch $\bar{P}_n$, das Zahlenmittel des

mittleren Polymerisationsgrades, ersetzt werden muß:

$$N_e = 2/P_n \quad [10]$$

Aus [10] und [9a] ergibt sich dann

$$r = 0,3200 + 3,52 \cdot 10^{-5} t + 1,850 \cdot 10^{-2}/P_n \quad [9b]$$

Diese Beziehung gilt dann sowohl für fraktionierte als auch für unfraktionierte Polystyrole.

Diskussion der Ergebnisse:

Additivität der Refraktion der Kettenend- u. -mittelglieder

Die Erfahrung hat gezeigt, daß die Molfraktion sich additiv aus den einzelnen Atomrefraktionen oder aus den Refraktionswerten von Atomgruppen unter Berücksichtigung der Bindungsarten zusammensetzen läßt. Diese Eigenschaft wird oft zur Konstitutionsaufklärung von Molekülen herangezogen.

Die Molekularrefraktion einer polymeren Kette läßt sich nach [4] additiv aus den Molrefraktionen der Kettenend- und -mittelglieder zusammensetzen.

Gleichung [9b] läßt sich leicht in die Form [4] bringen, wenn man zunächst in [9b] für $t = 20^\circ \text{C}$ (Zimmertemperatur) einsetzt und berücksichtigt, daß $R_k = M \cdot r$ ist. Man erhält dann

$$R_k = (P - 2) 33,353 + 2 \cdot 34,315 \quad [11]$$

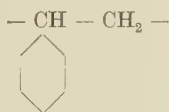
Durch Vergleich mit [4] ergibt sich für das Kettenmittelglied einer Polystyrolkette

$$R_m = 33,353 \text{ cm}^3 \quad [12a]$$

und für das Endglied

$$R_e = 34,315 \text{ cm}^3. \quad [12b]$$

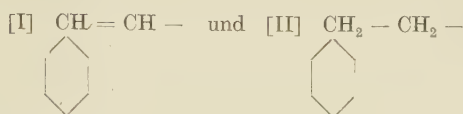
Errechnet man aus den Atomrefraktionen für die Natrium-D-Linie die Molrefraktion des Mittelgliedes auf Grund der Formel



so erhält man in guter Übereinstimmung mit [12a]

$$R'_m = 33,343 \text{ cm}^3. \quad [13a]$$

Besonders interessant ist es, den Refraktionswert des Kettenendgliedes zu untersuchen. Man nimmt an, daß der Kettenabbruch bei der rein thermischen Polymerisation von Styrol durch Disproportionierung erfolgt, indem ein Radikalende an ein anderes ein Wasserstoffatom abgibt; jede Polystyrolkette sollte daher die beiden Endglieder



besitzen. Aus den Atomrefraktionen errechnet sich daraus für die Molrefraktion der Formel [I] bzw. [II]

$$R'_{e(\text{I})} = 33,976 \text{ cm}^3 \quad \text{bzw.} \quad R'_{e(\text{II})} = 34,443 \text{ cm}^3$$

Es wurde oben zunächst vorausgesagt, daß beide Kettenendglieder gleich sein sollen, ein Vergleich mit [12b] läßt sich daher nur so durchführen, daß ein Mittelwert von $R'_e[\text{I}]$ und $R'_e[\text{II}]$ gebildet wird. Dieser Wert ist

$$R'_e = 34,210 \text{ cm}^3 \quad [13b]$$

in guter Übereinstimmung mit dem Meßwert [12b] unserer Polystyrole, welche rein thermisch polymerisiert wurden. Der Wert von [13b] würde noch etwas größer sein, wenn man bei $R'_e[\text{I}]$ noch eine gewisse Exaltation berücksichtigte, die sich durch das Auftreten eines konjugierten Systems von Doppelbindungen im Formelbild [I] ergibt.

Das obige Ergebnis scheint also die Annahme, daß der Kettenabbruch durch Disproportionierung erfolgt, zu bekräftigen.

Bestimmung des spezifischen Volumens (bzw. der Dichte) durch refraktometrische Messungen

Auf Grund der Gleichung [2] läßt sich das spezifische Gewicht v explizit durch die zwei Variablen n und r , den Brechungsindex und die spezifische Refraktion bzw. die Molrefraktion R ausdrücken:

$$v = \frac{R n^2 + 2}{M n^2 - 1} \quad [14]$$

L. Horner (3) weist darauf hin, daß durch Bestimmung von R aus den einzelnen Atomrefraktionen und n in einfacheren Fällen das spezifische Volumen oder die Dichte errechnet werden könnten. Jedoch ist dann die Kenntnis des Aufbauprinzips und die Einheitlichkeit der Kettenlänge die unerläßliche Voraussetzung einer erfolgreichen Bestimmung der Dichte.

W. Knappe und A. Schulz (9) differenzierten Gleichung [2] bei Einführung von $v = 1/\rho$ (ρ = Dichte), wobei sich

$$d\rho = [6 n/r (n^2 + 2)^2] dn = K dn$$

ergab, und fanden, daß bei den meisten Kunststoffen der Wert für K etwa 2 beträgt. Bei einem Meßfehler von $\Delta n = \pm 2 \cdot 10^{-4}$ könnten so mit Hilfe einer Brechzahlmessung Dichteänderungen mit einer

Ungenauigkeit von $\Delta \rho = \pm 4 \cdot 10^{-4}$ bestimmt werden. Leider ergab sich aber im Verlaufe unserer Messungen an der homologen Polystyrolreihe, daß refraktometrische Bestimmungen des spezifischen Volumens ohne Kenntnis spezifischer Stoffkonstanten nicht möglich sind.

Zunächst benutzten wir die Tatsachen, daß sowohl das Volumen v als auch die Refraktion r in weiten Temperaturbereichen lineare Funktionen der Temperatur t (Temperatur in °C) sind. Unter Beibehaltung der Lorenz-Lorentz-Beziehung erhält man aus [2]

$$r_0 + t \cdot dr/dt = (v_0 + t \cdot dv/dt) (n^2 - 1)/(n^2 + 2) \quad [15]$$

$$r_0 = \text{spezifische Refraktion bei } 0^\circ \text{ C,} \\ v_0 = \text{spezifisches Volumen bei } 0^\circ \text{ C.}$$

Da dr/dt konstant ist (s. [3]) und t sowie n gemessen werden können, hat Gleichung [15] noch drei Unbekannte, nämlich r_0 , v_0 und dv/dt . Durch Messung von drei Wertepaaren von t und n und Einsetzen in [15] lassen sich drei Gleichungen mit drei Unbekannten aufstellen, aus denen die Unbekannten ermittelt werden können. Wegen des Auftretens von sehr kleinen Differenzen in den Ausdrücken für die drei Unbekannten lassen sich diese aber leider auch nicht annähernd genau bestimmen.

Differenziert man [2] total nach t , so erhält man:

$$dr/dt = [(n^2 - 1)/(n^2 + 2)] dv/dt + [v \cdot 6n/(n^2 + 2)^2] \frac{dn}{dt} \quad [16a]$$

bzw.

$$dr/dt = [(n^2 - 1)/(n^2 + 2)] dv/dt + [(v_0 + t \cdot dv/dt) \cdot 6n/(n^2 + 2)^2] \frac{dn}{dt} \quad [16b]$$

Diese Gleichung hätte gegenüber der Gleichung [15] den Vorteil, nur zwei Unbekannte, v_0 und dv/dt , also eine Unbekannte weniger zu haben, denn dn/dt kann leicht durch die Messung des Brechungsindex bei mehreren Temperaturen bestimmt werden. Aber auch hier wird bei Verwendung zweier Wertepaare von n und t die Ermittlung der Unbekannten aus zwei Gleichungen wegen der bei sehr kleinen Differenzen auftretenden Fehler unmöglich gemacht.

Bestimmung des spezifischen Volumens von Polystyrolen oberhalb der Einfriertemperatur durch refraktometrische Messungen

Es gibt daher keinen für alle Stoffe gültigen Weg, die Bestimmung des spezifischen Volumens nur auf Grund der Messung von Brechungsindices und Tempera-

turen ohne die Kenntnis einiger Stoffkonstanten zu bewerkstelligen. Bei Verzicht auf Allgemeingültigkeit lassen sich aber für jede Stoffart solche Beziehungen aufstellen, ähnlich wie es mit der Viskositätszahl $[\eta]$ geschieht.

Speziell für die hier untersuchte polymerhomologe Styrolreihe läßt sich v als Funktion von n und T (T = absolute Temperaturgrade) beschreiben. Kombiniert man nämlich [1] mit [9b] unter Verwendung von [2] und eliminiert $\bar{P}_n$, so erhält man

$$v = \frac{3,52 \cdot 10^{-5} T^2 + 0,2814 T - 40,80}{\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot T - 53,16} \quad [17]$$

Diese Gleichung gestattet für jedes unfractionierte und fraktionierte Polystyrol, ohne Kenntnis des Polymerisationsgrades nur durch einmalige Messung von n bei einer bestimmten Temperatur T die spezifischen Volumina oberhalb der Einfriertemperatur zu bestimmen. Gleichung [17] ist für den praktischen Gebrauch etwas unbequem; man kann deshalb auch die approximierte Form

$$v = 4,8380 - 2,193 \cdot 10^{-4} t - 2,4325 \frac{n}{t = ^\circ \text{C}} \quad [18]$$

anwenden. Die Leistungsfähigkeit beider Formeln ist aus der Tab. 2 abzulesen.

Molekulargewichtsbestimmung durch refraktometrische Messung

L. Horner (3), der die Verhältnisse an der Paraffinreihe untersucht hat, weist darauf hin, daß mit zunehmender Ketten-

Tabelle 2

M	P	t	n_D	$v_{beob.}$	v nach [17]	v nach [18]
32 400	311	100° C	1,5798	0,9714	0,9735	0,9732
32 400	311	150° C	1,5648	1,0010	0,9995	0,9987
32 400	311	170° C	1,5582	1,0118	1,0118	1,0105
4 640	45	89,4° C	1,5840	0,9727	0,9657	0,9694
840	8	97° C	1,5744	0,9877	0,9874	0,9871
840	8	187° C	1,5438	1,0385	1,0440	1,0417
348	3	21,6° C	1,5959	0,9588*)	0,9594	0,9513
348	3	39° C	1,5885	0,9703*)	0,9825	0,9655
208	2	60° C	1,5715	1,0071*)	1,0085	1,0022
208	2	24° C	1,5862	0,9814*)	0,9858	0,9744

t = Temperatur in °C,

n_D = Brechungsindex für die Natrium-D-Linie,

$v_{beob.}$ = Spezifisches Volumen, dilatometrisch gemessen,

v nach [17] = Spezifisches Volumen, nach Formel [17] berechnet,

v nach [18] = Spezifisches Volumen, nach Formel [18] berechnet,

*) = Spezifisches Volumen, nach Formel [1] berechnet.

länge der Einfluß der Kettenendglieder auf den Gesamtbetrag der Molrefraktion der Kette sehr schnell vernachlässigbar klein wird, so daß an eine refraktometrische Bestimmung des Polymerisationsgrades bzw. Molekulargewichtes von Hochpolymeren auf Grund der Gleichung [4] nicht zu denken ist. Es besteht aber prinzipiell die Möglichkeit, das Molekulargewicht durch refraktometrische Messung zu bestimmen.

Durch Kombination von [1] mit [9b] unter Eliminierung von v ergibt sich die Beziehung

$$P_n = \frac{1,85 \cdot 10^{-2} - 3,48 \cdot 10^{-4} T \frac{n-1}{n^2+2}}{(0,7674 + 5,46 \cdot 10^{-4} T) \frac{n^2-1}{n^2+2} - 3,52 \cdot 10^{-5} T - 0,3104},$$

welche aber einer kryoskopischen oder viskosimetrischen Molekulargewichtsbestimmung an Genauigkeit so stark unterlegen ist, daß ihre Verwendung nicht empfohlen werden kann.

Zusammenfassung

Es wurden aus thermisch ohne Katalysator polymerisiertem Polystyrol mehrere Fraktionen (Polymerisationsgrad zwischen 2 und 311) hergestellt. Von diesen wurden Brechungsindizes in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen.

Die Änderung der nach der Lorenz-Lorentz-schen Beziehung berechneten spezifischen Refraktion mit der Temperatur ist unabhängig vom Polymerisationsgrad. Die Änderung der spezifischen Refraktion mit dem Molenbruch des Kettenendgliedes ist unabhängig von der Temperatur. Daraus ließ sich für die spezifische Refraktion eine Funktion von der Temperatur und dem Polymerisationsgrad finden:

$$r = 0,3200 + 3,52 \cdot 10^{-5} \cdot t + 1,850 \cdot 10^{-2} / \bar{P}_n$$

Die Ergebnisse ließen eine Berechnung der Molrefraktionen der Kettenend- und -mittelglieder zu. Die

Annahme eines Kettenabbruchs durch Disproportionierung konnte bestätigt werden.

Eine Bestimmung des spezifischen Volumens bzw. der Dichte nur aus Messungen von Brechungsindizes und Temperaturen ohne Kenntnis besonderer Stoffkonstanten ist nicht möglich. Für die Polystyrolreihe ließ sich das spezifische Volumen oberhalb der Einfrier-temperatur als Funktion der Temperatur und des Brechungsindex durch die Beziehung

$$v = 4,8380 - 2,193 \cdot 10^{-4} \cdot t - 2,4325 \cdot n$$

beschreiben.

Literatur

- 1) Tammann G. und H. Hartmann, Z. angew. allg. Chemie **185**, 305 (1929).
- 2) McPherson, A. F. und A. D. Cummings, J. Research Bur. Standards **14**, 553 (1935).
- 3) Horner, L., J. makromol. Chem. **1**, 234 (1944).
- 4) Wiley, R. H., J. Polymer. Sci. **2**, 10 (1947).
- 5) Wiley, R. H. und G. M. Brauer, J. Polymer. Sci. **3**, 455 (1948).
- 6) Wiley, R. H. und G. M. Brauer, J. Polymer. Sci. **3**, 647 (1948).
- 7) Wiley, R. H., G. M. Brauer und A. R. Bennett, J. Polymer. Sci. **5**, 609 (1950).
- 8) Vieweg, R. und W. Knappe, Kunststoffe **39**, 279 (1949).
- 9) Knappe, W. und A. Schulz, Kunststoffe **41**, 321 (1951).
- 10) Jenckel, E., Kolloid-Z. **120**, 160 (1951).
- 11) Lima, Fausto W., Anais assoc. quim. Brasil **6**, 185 (1947).
- 12) Smittenberg J. und D. Mulder, Rec. trav. chim. **67**, 813 (1948).
- 13) Kozlov, N. S., Zhur. Obshechi Khim. **19**, 1865 (1949).
- 14) Vogel, Arthur I., J. Chem. Soc. **1946**, 133.
- 15) Francis, Alfred W., Ind. Eng. Chem. **36**, 256 (1944).
- 16) Huggins, Maurice L., J. Am. Chem. Soc. **63**, 116 (1941).
- 17) Ueberreiter, K. und G. Kanig, Z. Naturforsch. **6a**, 551 (1951).
- 18) Ueberreiter, K. und G. Kanig, J. Colloid Sci., im Druck.
- 19) Lorenz, L., Ann. Physik **11**, 70 (1880).
- 20) Brühl, J. W., Z. physik. Chem. **7**, 1 (1891).

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Göttingen

Zur Oberflächenentwicklung platinierter Platins

E. U. Franck und H. Biedermann

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 11. Nov. 1952)

I. Einleitung

Die in der Literatur enthaltenen Ergebnisse über die wahre Oberfläche platinierter Platinbleche unterscheiden sich bis zu zwei Größenordnungen voneinander. Im Laufe einer ausführlicheren Arbeit (1) über die Adsorption des Wasserstoffs an Platinschwarz unter verschiedenen Bedingungen wurde versucht, durch weitere Experimente auch einen Beitrag zur Beantwortung dieser Frage zu liefern.

II. Bisher bekannte Meßverfahren und Ergebnisse

Erbacher (2) ließ eine platierte Platinfläche mit Wasserstoff bis zur Sättigung beladen und anschließend den adsorbierten Wasserstoff elektrochemisch gegen Wismut-atome austauschen, die aus der umgebenden, Wismutionen enthaltenden Lösung stammten. Das Wismut wurde radioaktiv indiziert und die am Pt haftende Menge durch ihre Strahlung bestimmt. Die Plati-

nierung erfolgte durch kathodische Abscheidung aus einer 2,5% H_2PtCl_6 enthaltenden wässrigen Lösung bei 20° C mit 4 Volt und einer Stromdichte von etwa 10 mA/cm². Nach 60 Minuten Abscheidung übertraf die der H_2 -Adsorption zugängliche Fläche die geometrisch ausgemessene um das 18-fache und betrug $6,5 \cdot 10^{-2}$ m²/g niedergeschlagenen Platinschwarzes.

Bowden und Rideal (3) sowie Baars (4), Brandes (5) und Erdey-Gruz und Volmer (6) fanden, daß bei konstanter Stromdichte die beim Abscheiden von Wasserstoff an Metallkathoden entstehende Polarisationsspannung zunächst proportional mit der Zeit anwächst. Erst bei Annäherung an das Gleichgewichtspotential wird ein etwa konstanter Endwert erreicht. Da bei konstanter Stromdichte die Zeit ein Maß für die Menge der Wasserstoffionen ist, die an der Kathode einen Doppelschichtkondensator aufbauen, so wächst die Polarisationsspannung demnach linear mit deren Oberflächenkonzentration. Bowden und Rideal brauchten an verschiedenen Kathoden aus flüssigen Metallen übereinstimmend $6 \cdot 10^{-7}$ Ampsek/cm², um das Potential um 100 mV zu erhöhen. Unter der Voraussetzung, daß die wahre Oberfläche O_w solcher flüssigen Elektroden mit der geometrisch ausgemessenen Oberfläche O_g übereinstimmt ($O_w/O_g = 1$), ergibt sich daraus unabhängig von der Art des Metalles eine Doppelschichtkapazität von 6 Mikrofarad pro Quadratcentimeter. Mißt man in der skizzierten Weise die Kapazität anderer Elektroden und bezieht sie auf 1 cm² der scheinbaren Oberfläche O_g , so sollte die Division durch 6 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ das Verhältnis von wahrer zu scheinbarer Oberfläche O_w/O_g liefern. Auf diese Weise fanden die genannten Autoren für platinisiertes Platin $O_w/O_g = 2000$. Die Menge des auf dem cm² niedergeschlagenen Platinschwarzes wurde nicht angegeben.

III. Eigene Messungen

Die eigenen Versuche wurden an einem elektrolytisch platinieren Platinzylinder und auch an chemisch gefälltem Platinschwarz vorgenommen.

Die wässrige Platinierungsflüssigkeit enthielt 3 Gew.-Prozent Platinchlorid und 0,025 Gew.-% Bleiacetat. Hevesy und Somya (7) zeigten, daß man mit einer solchen Lösung besonders gut haftende und schwer polarisierbare Überzüge erhält, während Bäder ohne Zusatz von Blei oder einem anderen Schwermetall nur graue oder hellbraune Überzüge ergeben. Ein zum Zylinder gebogenes Platinblech (Summe beider geome-

trischen Oberflächen: $152 \text{ cm}^2 = O_g$) wurde auf einem Glassockel in die Lösung gestellt und mit einem zweiten, halbzylindrisch gebogenen Platinblech als Anode während der Elektrolyse gleichmäßig umfahren. Zur Platinierung der Innenseiten wurde ein kleinerer Platinzylinder als Anode in das Kathodenblech gestellt. Die mittlere Stromdichte während der Elektrolyse betrug 4 mA/cm². Um von der Anode herandiffundiertes und am fertig platinieren Zylinder adsorbiertes Chlor zu reduzieren, wurde nachträglich in einer verdünnten schwefelsauren Lösung noch einmal kräftig Wasserstoff daran entwickelt. Schließlich folgte mehrmaliges Auskochen mit destilliertem Wasser. Die insgesamt abgeschiedenen Platinmengen betrugen einmal 65 und einmal 200 mg. Auf 1 cm² geometrischer Blechoberfläche entfielen also 0,43 bzw. 1,32 mg.

Zu Vergleichszwecken wurde auch eine Probe chemisch gefällten Platinschwarzes nach einer Vorschrift von Maxted (8) durch Reduktion von H_2PtCl_6 mit alkalischer Formiatlösung in der Hitze bereitet. Das Fällungsprodukt wurde mit verdünnter Salzsäure und dann mehrfach mit heißem destilliertem Wasser gewaschen.

Zunächst wurde die Polarisationskapazität C_p nach Bowden und Rideal einmal am blanken, nur mit Königswasser angeätztem und anschließend an dem nacheinander mit zwei verschiedenen starken Platinierungen versehenen Pt-Zylinder gemessen. Die Polarisationskapazitäten je cm² der geometrischen Zylinderoberfläche (C_p/O_g) betrugen $0,44 \cdot 10^4 \mu\text{F}/\text{cm}^2 \pm 12\%$ und $1,78 \cdot 10^4 \mu\text{F}/\text{cm}^2 \pm 12\%$ für die Platinierungen mit 0,43 und 1,32 mg/cm². Unter Berücksichtigung der Meßunsicherheit erscheint danach die Polarisationskapazität als etwa proportional zur niedergeschlagenen Platinmenge. In der 1. Spalte der Tabelle ist daher ein durch lineare Interpolation zwischen den beiden Meßwerten erhaltener Wert für 1 mg/cm² Pt zusammen mit dem für blankes Blech erhaltenen Betrag angegeben worden.

Die 2. und 3. Spalte enthalten die Oberfläche pro g niedergeschlagenen Platins (O_w/g), die man erhält, wenn man die gefundene Polarisationskapazität je g einmal durch den von Bowden und Rideal (3) gefundenen Betrag der Doppelschichtkapazität von 6 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ oder aber durch den von Slygin und Frumkin (9) abgeschätzten Wert von 50 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ für die gleiche Größe dividiert. Eingeklammert steht jeweils darunter der entsprechende Betrag des Quotienten O_w/O_g .

Um Oberflächenwerte zu gewinnen, die von den speziellen Adsorptionsverhältnissen des Wasserstoffs an Platin unabhängig sind, wurden anschließend die Isothermen der Argonadsorption am platinieren Blech und am chemisch gefällten Platinschwarz bei -183°C gemessen. Da

Tabelle 1

	C_p/O_g in $\mu F/cm^2$	O_w/g in m^2/g n. B. u. R.	O_w/g in m^2/g n. S. u. F.	O_w/g in m^2/g n. Ar-Ads.	O_w/g in m^2/g n. Mebl.Ads.
Blankes Blech, angeätzt	$0,014 \cdot 10^{+4}$	— (24)	— (2,8)	—	—
Elektrolytisch erzeugtes Pt-Schwarz (1 mg/cm ²)	$1,13 \cdot 10^{+4}$	190 (1900)	23 (230)	—	—
Elektrolytisch erzeugtes Pt-Schwarz (1 mg/cm ²), ausgeheizt bei 110° C	—	—	—	19,5 (195)	3,8 (38)
Chemisch gefälltes Pt-Schwarz, ausgeheizt bei 120° C	—	—	—	2,69	—
Chemisch gefälltes Pt-Schwarz, ausgeheizt bei 300° C	—	—	—	1,64	—

die adsorbierende Oberfläche des platiniierten Zylinders nur gering war, mußte Sorge getragen werden, das Leervolumen des Adsorptionsgefäßes möglichst klein zu halten. Trotzdem betrug die adsorbierte Gasmenge stets nur einige Prozent der im Gasraum verbleibenden. Um dadurch entstehende Fehler gering zu halten, wurden für jede Isotherme möglichst viele Meßpunkte aufgenommen. Abb. 1 zeigt die Isothermen, aufgetragen für die Auswertung nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) (10). Die Steigung der Kurven liefert den Kehrwert der der Argonadsorption zugänglichen Oberfläche. Vor der Aufnahme der Isothermen wurde das platiniierte Blech unter Abpumpen bei 110° C ausgeheizt. Die Isotherme am chemisch gefällten Produkt wurde zweimal bestimmt, nachdem vorher einmal bei 120° C und einmal bei 300° C abgepumpt worden war. Die Tabelle zeigt in der 4. Spalte die den drei Isothermen entsprechenden Oberflächen-

beträge und eingeklammert den Quotienten O_w/O_g für elektrolytisch erzeugtes Platinschwarz. Schließlich wurde noch eine Isotherme der Adsorption von Methylenblau aus wässriger Lösung bei 20° C am platiniierten Platinblech ausgemessen, um auch den allein für große Molekeln zugänglichen Oberflächenanteil zu ermitteln. Die Konzentrationen der Lösungen vor und nach der Adsorption wurden durch Extinktionsmessungen im Pulfrich-Photometer bestimmt. Die letzte Spalte 5 der Tabelle zeigt das Ergebnis mit dem entsprechenden Wert O_w/O_g .

IV. Ergebnis

Die Auswertung der Messungen der Polarisationskapazität mit der nach Bowden und Rideal für flüssige Metalloberflächen gültigen Doppelschichtkapazität von $6 \mu F/cm^2$ lieferte eine Oberfläche von fast $200 m^2/g$ für Platinschwarz. Danach wäre nahezu jedes elektrolytisch erzeugte Platinatom ein Oberflächenatom. Berücksichtigt man, daß selbst in einer höchstaktiven Kohle von $1000 m^2$ Oberfläche je g noch rund 5 Atome auf ein Oberflächenatom entfallen, so erscheint dieses Ergebnis wenig wahrscheinlich.

Daß die zuletzt erwähnte Adsorption von Methylenblau eine besonders kleine spezifische Oberfläche ergibt, beruht darauf, daß die Methylenblaumolekeln zumindest in einer Richtung einen größten Durchmesser von 10 bis 12 Å besitzen. Das ist etwa das Dreifache des Durchmessers der Argonatome.

Slygin und Frumkin (9) fanden für eine im Vergleich zur hier angewandten sehr viel stärkeren Platinierung von etwa 70 mg Pt-Schwarz je cm² Pt-Blech eine Oberfläche von rund $4 m^2$ je g Platin-

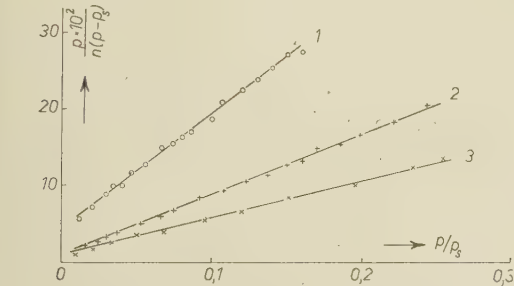


Abb. 1. Isothermen der Argonadsorption an feinverteiletem Platin bei -183° C, aufgetragen nach Brunauer, Emmett und Teller (10).

P=Argondruck, P_0 =Sättigungsdruck des Argons bei -183° C, n=adsorbierte Argonmenge in cm³ unter Normalbedingungen. (1): Platiniiertes Platinblech, ausgeheizt bei 110° C. (2): Chemisch gefälltes Platinschwarz, ausgeheizt bei 120° C. (3): Chemisch gefälltes Platinschwarz, ausgeheizt bei 300° C

schwarz. Dieser Betrag ergab sich aus der Messung der anodischen Polarisierung unter Verwendung der geschätzten Doppelschichtkapazität von $50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

Die Oberflächenbestimmung durch Argon-Adsorption ist wohl am wenigsten von zusätzlichen Annahmen abhängig. Die daraus erhaltenen O_w/g -Werte der Tabelle sind nach Nikolajewa und Slygin (11) für die bei 110 und 120°C vorbehandelten Präparate noch um etwa 20% zu erhöhen, um den für Zimmertemperatur gültigen Wert zu liefern. Die gegenüber dem chemisch gefällten Produkt wesentlich stärkere Oberflächenentwicklung des elektrolytisch erzeugten Platinschwarzes wird auf den Einbau kleiner Bleimengen in das letzte zurückgeführt. Die Oberfläche je Mol dieses elektrolytisch niedergeschlagenen Platinschwarzes beträgt nach der Argon-Adsorption etwa $4 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{Mol}$ und entspricht damit derjenigen einer Aktivkohle von etwa $300 \text{ m}^2/\text{g}$.

Die aus der Argon-Adsorption erhaltene Oberfläche gleicht derjenigen, die man unter der Annahme von $50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ als Doppelschichtkapazität (S. u. F.) bekommt. Untersuchungen von Eucken und Weblus (12) sprechen jedoch für einen Betrag von $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

Es ist damit zu rechnen, daß die Bestimmung der Polarisationskapazität mittels Wasserstoff an Platin wegen der Lösungsfähigkeit des Platins für Wasserstoff zu große Oberflächen ergibt. Auch bleibt zu prüfen, ob in sehr feinporigen Systemen die Proportionalität der Polarisationskapazität mit der wahren Oberfläche erhalten bleibt.

Die vorliegenden Untersuchungen machen es wahrscheinlich, daß sich die wahre Oberfläche einer Platinelektrode durch Platinierung mit $1 \text{ mg}/\text{cm}^2 \text{ Pt}$ etwa um einen Faktor 200 erhöht.

Abschließend möchten wir Herrn Prof. Dr. Wicke für die hilfreiche Förderung dieser Arbeit vielmals danken.

Zusammenfassung

Die wahre Oberfläche von elektrolytisch niedergeschlagenem und chemisch gefälltem Platinschwarz wird durch Bestimmung der Polarisationskapazität mittels Wasserstoff, aus Argon-Adsorptionsisothermen und aus der Adsorption von Methylenblau aus wässriger Lösung bestimmt. Als wahrscheinlichster Wert für die wahre Oberfläche elektrolytisch erzeugten Platinschwarzes wird der aus der Auswertung der Argon-Isothermen nach Brunauer, Emmett und Teller folgende Wert von etwa $200 \text{ m}^2/\text{g}$ angesehen.

Literatur

- 1) Biedermann, H., Über die Adsorption von Wasserstoff und Wasser an Platinschwarz. Diplomarbeit (Göttingen 1951).
- 2) Erbacher, O., Z. Phys. Chem. A **163**, 231 (1933).
- 3) Bowden, F. P., E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. A **120**, 59 (1928).
- 4) Baars, E., Sitz. Ber. Ges. Naturwiss. **63**, 213 (Marburg 1928).
- 5) Brandes, H., Z. Phys. Chem. A **142**, 97 (1929).
- 6) Erdey-Gruz, T., M. Volmer, Z. Phys. Chem. A **150**, 203 (1930).
- 7) Hevesy, G. v., T. Somiya, Z. Phys. Chem. **44**, 41 (1934).
- 8) Maxted, E. B., Hdb. d. Katalyse, **8**, 660.
- 9) Slygin und Frumkin, Acta Physicochim. **3**, 791 (1935).
- 10) Brunauer, S., P. Emmett und E. Teller, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 309 (1938); s. a. b. A. Eucken, Lehrb. Chem. Phys. (Leipzig 1949), Bd. II, 2, S. 1228.
- 11) Nikolajewa und Slygin, J. Phys. Chem. (UdSSR) **24**, 427, 534 (1950).
- 12) Eucken, A. und B. Weblus, Z. Elektrochem. **55**, 118 (1951).

Aus dem Department of Chemistry, Universität Allahabad, Allahabad (Indien)

Untersuchungen über die Natur hydratisierten Chromoxydes

Teil III. Abhängigkeit des Oxydcharakters

von der Adsorption verschiedener amphoterer Oxyd-Ionen*)

Von Swarup Narain Tewari (Agra, Indien)

(Eingegangen am 6. Oktober 1952)

Im ersten Teil dieser Veröffentlichungsreihe (1) beschrieb ich die Fällung wäßrigen Chromoxydes unter verschiedenen Temperaturbedingungen und bei wechselnden Konzentrationen der Reaktionslösungen (Chromchlorid und Natriumhydroxyd). Die Fällung des Oxydes ist dann vollständig,

wenn die angewendete Alkalimenge 5,7% unter der theoretisch benötigten liegt. Ähnliches wurde von Britton (2) im Falle verschiedener wäßriger Oxyde beobachtet. Nach einer jüngst erschienenen Veröffentlichung hat Heubel (3) bei der Untersuchung der Fällung einiger schwerer Kationen durch Alkalilösungen ähnliche Beobachtungen gemacht. Beide betonen aus-

*) Übersetzt von Dipl. Chem. K. Jäckel-Marburg

drücklich, daß mit unzureichenden Alkalimengen unlösliche, basische Salze ausgefällt werden, denen bei Alkaliüberschuß das eigentliche Hydroxyd folgt. Dieses Phänomen erklärten Ghosh und Mitarbeiter (4) mit einer hydrolytischen Adsorption des Säureradikals, woraus das Freiwerden einer äquivalenten Menge Hydroxylionen resultiert, die die Fällung des wäßrigen Oxydes bewirkt.

In einer Veröffentlichung (5) über die Adsorption amphoterer Oxyde, ähnlich dem wäßrigen Chromoxyd, wird berichtet, daß die adsorbierte Ionenmenge grundsätzlich mit der Wasserstoffionenkonzentration der Suspension in Zusammenhang steht. Dhar und Mitarbeiter (6) betonen wiederholt die Beziehung zwischen chemischen Bedingungen und Adsorption. Nach ihrer Meinung findet immer dann eine verstärkte Adsorption statt, wenn das Adsorbens dem Adsorbat chemisch affin ist. Yajnik, Kapur und Mehrotra (7) haben die Adsorption von CN' , SCN' , NO_3' , JO_3' , BrO_3' , MnO'_4 , CrO'_4 , $\text{C}_2\text{O}_4''$, $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$ und $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$ Ionen an Fällungen wäßriger Chrom-, Aluminium- und Eisenoxyde gemessen; wie sie zeigen, hängt die Reihenfolge der Adsorption nicht nur von der Wertigkeit ab, sondern wird auch durch besondere Faktoren chemischer Art beeinflusst, etwa durch die Bildung unlöslicher oder komplexer Salze.

Bei den Untersuchungen der Adsorption von Kationen und Anionen an hydratisiertes Eisenoxyd erklären Dey und Ghosh (8) den Reaktionsmechanismus auf der Grundlage einer Protonenabgabe oder -Aufnahmekapazität des wäßrigen Oxydes, wozu sie durch Kontrolle der Wasserstoffionenkonzentration im Medium veranlaßt wurden. Es scheint aber keine Untersuchungen über die Adsorption verschiedener Ionen an hydratisiertes Chromoxyd zu geben, bezogen auf dessen unterschiedliche Natur, die durch die jeweils angewandte Herstellungsmethode bedingt wird. In einer Veröffentlichung (9) habe ich über die Adsorption von basischen und sauren Farbstoffen an wässriges Chromoxyd berichtet. In der vorliegenden Veröffentlichung gebe ich einen detaillierten Überblick über die quantitativen Untersuchungen der Adsorption einiger Ionen an Proben wäßrigen Chromoxydes, die unter verschiedenen Bedingungen hergestellt worden sind.

Experimentelles

Drei Proben wäßrigen Chromoxydes A, B und C wurden durch Zugabe verschiedener Mengen einer Stan-

dard-Natriumhydroxydlösung zu jeweils gleichen Volumina Chromchloridlösung hergestellt.

- Probe:
a) 10% Alkaliüberschuß
b) äquivalent Alkali
c) 10% Alkaliunterschuß

Während der Fällung wurde die Temperatur 1 Stunde lang mit Hilfe eines Thermostaten auf 30° C gehalten. Danach wurden die Suspensionen ausgewaschen, um Chrom-, Hydroxyl- und Chlorid-Ionen zu entfernen. Die Fällungen erfolgten in 250 ccm-Flaschen. Nach Bestimmung des Chromgehaltes wurden die Volumina der Suspensionen so eingestellt, daß jede Probe dieselbe Chrommenge enthielt.

Zur Bestimmung der jeweils adsorbierten Ionenmenge gaben wir je 10 ccm Suspension in 100 ccm-Fläschchen und fügten bekannte Mengen Elektrolytlösungen zu. Nach Auffüllung auf 100 ccm wurden die Proben 24 Stunden lang konstant temperiert. Darauf erfolgte die Bestimmung der nicht adsorbierten Ionen aus der überstehenden Flüssigkeit. Die Differenz ergab die adsorbierte Ionenmenge. Untenstehende Tabellen zeigen die entsprechenden Ergebnisse.

Tabelle 1

Temperatur 30°

Adsorption von Kupfer-Ionen an hydratisiertes Chromoxyd; Menge des Adsorbens = 6,68 g/l*)

Alter	Adsorption in mgM		
	A	B	C
5 Tage	0,0025	0,0020	0,0015
5 Tage	0,0028	0,0022	0,0017
5 Tage	0,0030	0,0025	0,0020
5 Tage	0,0032	0,0028	0,0022

*) Die Kupferbestimmung aus der überstehenden Flüssigkeit erfolgte jodometrisch.

Tabelle 2

Temperatur 30°

Adsorption von Silber-Ionen durch hydratisiertes Chromo-Oxyd; Menge des Adsorbens = 6,68 g/l*)

Alter	Adsorption in mgM		
	A	B	C
5 Tage	0,0030	0,0020	0,0015
5 Tage	0,0032	0,0022	0,0017
5 Tage	0,0034	0,0024	0,0019
5 Tage	0,0037	0,0027	0,0022

*) Aus der überstehenden Flüssigkeit wurde das Silber mittels Titration gegen eine Standard-Kaliumrhodanid-Lösung bestimmt. Als Zwischenindikator wurde Eisenalaun benutzt.

Diskussion

Die Betrachtung der Tabellen 1, 2 und 3 für die Adsorption von Kupfer-, Silber- und Barium-Ionen an hydratisiertes Chromoxyd zeigt, daß die Adsorptionskapazitäten für Kationen der Proben A größer sind als die der Proben B und C. Es ergibt sich also folgende Reihe:

Probe A > Probe B > Probe C.

Tabelle 3

Temperatur 30°

Adsorption von Barium-Ionen durch hydratisiertes Chromo-Oxyd; Menge des Adsorbens = 6,68 g/l*)

Alter	Adsorption in mgM		
	A	B	C
5 Tage	0,0020	0,0016	0,0011
5 Tage	0,0022	0,0018	0,0013
5 Tage	0,0024	0,0020	0,0015
5 Tage	0,0027	0,0023	0,0018

*) Die Bariumbestimmung erfolgte durch Fällung mit Schwefelsäure in der Hitze, Auswaschen des Niederschlages, Glühen und Wägen als Bariumsulfat.

Tabelle 4

Temperatur 30°

Adsorption von Chromat-Ionen durch hydratisiertes Chromo-Oxyd; Menge des Adsorbens = 6,68 g/l*)

Alter	Adsorption in mgM		
	A	B	C
5 Tage	0,0008	0,0012	0,0020
5 Tage	0,0010	0,0014	0,0022
5 Tage	0,0013	0,0016	0,0024
5 Tage	0,0016	0,0019	0,0027

*) Eine bekannte Menge der überstehenden Flüssigkeit wurde zu Dichromat umgesetzt und dieses durch Titration mit einer Standard-Natriumthiosulfatlösung bestimmt. Als Indikator diente Stärke.

Tabelle 5

Temperatur 30°

Adsorption von Ferrocyanid-Ionen durch hydratisiertes Chromo-Oxyd; Menge des Adsorbens = 6,68 g/l*)

Alter	Adsorption in mgM		
	A	B	C
5 Tage	0,0008	0,0011	0,0016
5 Tage	0,0010	0,0014	0,0018
5 Tage	0,0013	0,0017	0,0021
5 Tage	0,0017	0,0021	0,0025

*) Ferrocyanid wurde durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt. Als Endpunkt wurde der Farbwechsel von grün nach gelblich angenommen.

Tabelle 6

Temperatur 30°

Adsorption von Thiosulfat-Ionen durch hydratisiertes Chromo-Oxyd; Menge des Adsorbens = 6,68 g/l*)

Alter	Adsorption in mgM		
	A	B	C
5 Tage	0,0010	0,0015	0,0025
5 Tage	0,0015	0,0020	0,0030
5 Tage	0,0020	0,0025	0,0035
5 Tage	0,0025	0,0030	0,0040

*) Die Thiosulfatbestimmung erfolgte durch Titration mit einer Standardjodlösung bis zum ersten Umschlag nach blau.

Tabelle 7

Temperatur 30°

Adsorption von Oxalat-Ionen durch hydratisiertes Chromo-Oxyd; Menge des Adsorbens = 6,68 g/l*)

Alter	Adsorption in mgM		
	A	B	C
5 Tage	0,0022	0,0025	0,0028
5 Tage	0,0025	0,0028	0,0030
5 Tage	0,0028	0,0031	0,0032
5 Tage	0,0032	0,0035	0,0038

*) Die Oxalatbestimmungen wurden als Titration in der überstehenden Flüssigkeit mit einer Standard-Kaliumpermanganatlösung durchgeführt.

Die Adsorption steigt mit wachsenden Konzentrationen des adsorbierenden Ions. Alterung setzt die Adsorptionskapazität des wässrigen Oxydes herab. Die Adsorptionsreihe für Kationen ergibt sich wie folgt:

Probe A: $\text{Ag}^+ > \text{Cu}^{++} > \text{Ba}^{++}$ B: $\text{Ag}^+ - \text{Cu}^{++} > \text{Ba}^{++}$ C: $\text{Ag}^+ - \text{Cu}^{++} > \text{Ba}^{++}$

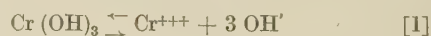
Silber wird also in größeren Mengen adsorbiert, während Barium an letzter Stelle steht.

Vergleicht man die Anionenadsorption, wie sie in den Tabellen 4, 5, 6 und 7 wiedergegeben wird, so findet man die Adsorptionsreihenfolge umgekehrt wie die der Kationen. Für Chromat-, Ferrocyanid-, Thiosulfat- und Oxalationen findet man die untenstehende Ordnung:

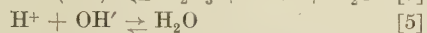
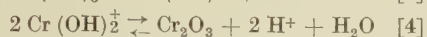
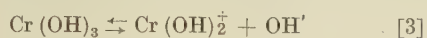
Probe A: $\text{C}_2\text{O}_4'' > \text{S}_2\text{O}_3'' > \text{Fe}(\text{CN})_6''' - \text{CrO}_4''$ B: $\text{C}_2\text{O}_4'' > \text{S}_2\text{O}_3'' > \text{CrO}_4'' \text{ Fe}(\text{CN})_6'''$ C: $\text{C}_2\text{O}_4'' > \text{S}_2\text{O}_3'' > \text{CrO}_4'' \text{ Fe}(\text{CN})_6'''$

Alterung bewirkt insgesamt eine Verminderung der Adsorptionskapazität. In allen Fällen wurde eine schnellere Alterung der Probe A für die Anionen- und Kationenadsorptionen beobachtet, die im Vergleich zu den Proben B und C mit Alkaliüberschuß gefällt wurden.

Die amphotere Natur des hydratisierten Chromoxydes ist allgemein bekannt. Folgende Gleichungen werden gewöhnlich zur Erklärung des Effektes herangezogen:



Dey und Ghosh (10) jedoch gaben untenstehende Gleichungen zur Verdeutlichung des Verhaltens solcher amphoterer Hydroxyde, denen vorherrschend saure Eigenschaften fehlen. Die ersten beiden Zeilen zeigen die Dissoziation von $\text{Cr}(\text{OH})_3$ wie sie nach meiner Auffassung (9) stattfindet:



Es ist ohne weiteres verständlich, daß diese Reaktionen an der aktiven Oberfläche des hydratisierten Oxydes stattfinden. Gleichung [3] beschreibt die basischen Eigenschaften, Gleichung [4] die sauren. Gleichung [5] zeigt die Neutralisation des Protons und Hydroxylions zu Wasser und die Bildung eines inerten Chromoxydtyps (Cr_2O_3).

Ich kann mich der Ansicht früherer Autoren, mit Gleichung [2] die sauren Eigenschaften des wäßrigen Oxydes zu erklären, nicht anschließen, da es unwahrscheinlich ist, daß der sehr schwach saure Charakter des amphoteren Oxydes das Freiwerden eines Protons aus dem wäßrigen Oxyd selbst erlauben soll. Es scheint mir verständlicher, sich das Freiwerden eines Protons aus einer positiv geladenen Verbindung, wie $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ vorzustellen, besonders unter dem Gesichtspunkt der positiven Ladung aktiver Zwischenstufen.

Es wurde beobachtet, daß während der Fällung mit zu wenig Alkali eine bestimmte Menge Chlor-Ionen gefunden wurde, die mit den wäßrigen Oxyden assoziiert sind. Letzteres ist gut verständlich, da die positive Zwischenstufe $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ immer eine Tendenz zur Neutralisation der Ladung durch Assoziation mit negativen Ionen, wie Chlorion, haben wird. Weiter wurde beobachtet, daß mit wachsenden Alkalimengen Natrium in merklichen Mengen assoziiert wird. Auch das ist möglich infolge der Ausbildung saurer Eigenschaften des wäßrigen Oxydes gemäß Gleichung [4]. Nach Gleichung [3] setzt das gefällte wäßrige Chromoxyd Hydroxylionen frei. Daher ist es fähig, sich als Protonenakzeptor zu betätigen, und so erklärt sich die basische Natur des Oxydes. Wird im System ein Wasserstoffionenüberschuß aufrechterhalten, dann schreitet die Reaktion von links nach rechts fort, und der basische Charakter des Oxydes wird ausgeprägter. Unter solchen Umständen werden saure Gruppen, wie Chromat, Thiosulfat, Ferrozyanid und Oxalat, bevorzugt adsorbiert.

Somit ist es verständlich, wenn die sauren oder basischen Eigenschaften eines Oxydes von dessen Protonenabgabe- oder -Aufnahmekapazität abhängen. Diese kann durch die Wasserstoffionenkonzentration des Mediums (11) bedingt sein.

Die Ionenadsorption variiert natürlich mit den Bedingungen für Protonen im Medium, das zur Fällung des wäßrigen Oxydes benutzt wurde.

Zusammenfassung

1. Die Adsorption von Kationen und Anionen an verschiedene Proben hydratisierten Chromoxydes wurde untersucht und
2. die Meßwerte unter dem Gesichtspunkt des amphoteren Verhaltens des Oxydes diskutiert.
3. Es läßt sich folgern, daß Anionen vorzugsweise an Proben mit vorherrschend basischem Charakter adsorbiert werden, während zur Adsorption größerer Mengen Kationen das Oxyd saurer Natur sein muß.
4. Eine geeignete Formulierung, den amphoteren Charakter des Oxydes zu erklären, wird vorgeschlagen. Die Herstellungsmethode bestimmt die basische oder saure Natur des wäßrigen Oxydes.
5. Alterung macht das hydratisierte Oxyd chemisch inerte.
6. Die hier wiedergegebenen Beobachtungen an hydratisierten Oxyden stimmen mit solchen an anderen hydratisierten Oxyden überein. Sie stellen einen Beitrag zu den Vorstellungen des Verfassers über amphotere wäßrige Oxyde dar.

Der Verfasser dankt Prof. Dr. S. Ghosh D. Sc., F.N. A. Sc. für seinen Rat und seine Anleitung bei diesen Untersuchungen.

Literatur

- 1) Tewari, S. N. und S. Ghosh, Proc. Nat. Acad. Sci. India **19A**, 167 (1950).
- 2) Britton, H. T. S., Annual Reports, **40**, 44 (1943).
- 3) Heubel, Ann. de chim. **4**, 699 (1949)
- 4) Ghosh, S. und Mitarb., Kolloid-Z. **124**, 69 (1951); J. Ind. Chem. Soc. **24**, 181 (1947).
- 5) Tewari, S. N. und S. Ghosh, Z. phys. Chem. Im Druck.
- 6) Dhar, N. R. und Mitarb., J. Phys. Chem. **29**, 659 (1925); **30**, 628 (1926).
- 7) Yajnik, P. L. Kapur und Mehrotra, Kolloid-Z. **80**, 152 (1937).
- 8) Dey, A. K. und S. Ghosh, Proc. Nat. Acad. Sci., India **17A**, 93 (1948).
- 9) Tewari, S. N. und S. Ghosh, Kolloid-Z. **124**, 31 (1951).
- 10) Den, A. K. und S. Ghosh, Proc. Ind. Sci. Cong., Abs. III (1951).
- 11) Tewari, S. N. und S. Ghosh, „Hydrous Oxide Symposium“ Helv. Chimica Acta. (eingereicht 1952).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Physiologisch-chemischen Institut der Universität Göttingen

Beitrag zur Elektrophorese von Seren

Von H. Engelhard

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 29. Oktober 1952)

Vor längerer Zeit konnte gemeinsam mit H. Antweiler¹⁾ gezeigt werden, daß die als β -Störung (Abb. 1) bei der Elektrophorese von Seren im Kathodenschenkel auftretende Störung durch elektroosmotische Randströmungen verursacht ist. Daß die Störung besonders bei den β -Globulinen auftritt, wurde auf deren lipophilen Charakter zurückgeführt.

tionen (Albumine und γ -Globuline) deutliche Unterschiede je nach dem Verhältnis von Eiweiß zu Ionenstärke. Bei kleinem Quotienten, also niedrigem Eiweißgehalt bei gleicher Ionenstärke, sinkt die apparente Konzentration ab. Eine Erscheinung, wie sie auch von H. E. Perlmann und D. Kaufmann²⁾ beschrieben ist.

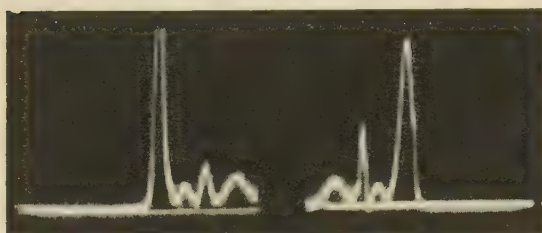


Abb. 1. Humanserum verd. 1:5; Michaelispuffer p_H 8,6; Ionenstärke 0,1. aufsteigend Alb. 58,5%, α_2 -Glob. 7,9%, β -Glob. 12,9%, β -Glob. 20,7%

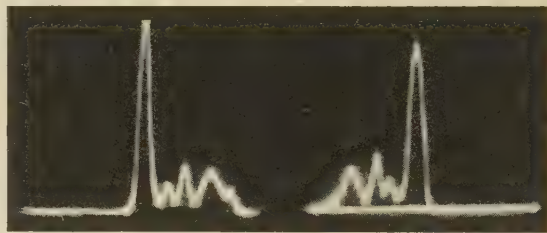


Abb. 2. Humanserum wie Abb. 1. Puffer mit ca. 0,7% Humanalbumin versetzt. Aufsteigend Alb. 57,4%, α_2 -Glob. 7,2%, β -Glob. 13,4%, γ -Glob. 21,0%. Absteigend Alb. 61,8%, α_2 -Glob. 9,0%, β -Glob. 10,6%, γ -Glob. 18,6%

In einer weiteren Reihe von Analysen wurde daraufhin versucht, lediglich durch Veränderung der Ladung der Glaswand durch Behandlung mit Thoriumnitrat, Bariumsulfat usw. eine Änderung des ξ -Potentials und damit der Elektroosmose zu erzielen, ohne jedoch mit diesen Mitteln die Störung beeinflussen zu können. Da die Störung vornehmlich im Kathodenschenkel auftritt, in dem die β -Globuline in einer niedrigen Eiweißkonzentration vorliegen, weil die Albumine und α -Globuline bereits voraus gewandert sind, und da die Störung sich durch Tylose verringern ließ¹⁾, wurde nunmehr dem gesamten Puffer etwa 0,7% Humanalbumin (Behring) zugesetzt, so daß nun im Kathodenschenkel etwa die gleichen Verhältnisse wie vorher im Anodenschenkel vorliegen. Damit verschwindet auch die Störung im Kathodenschenkel (Abb. 2). Durch die erhöhte Eiweißkonzentration wird das ξ -Potential in gleicher Weise wie im Anodenschenkel verändert und die lipophilen Eigenschaften der β -Globuline so abgeschirmt, daß sie nicht mehr zum Tragen kommen. Unter diesen Bedingungen kann man sowohl den Anoden- wie den Kathodenschenkel zur Analyse benutzen. Bei guter Übereinstimmung der Mittelfractionen (α - und β -Globuline) zeigen die Endfrak-

tionen im aufsteigenden Ast der Albuminschliere (Abb. 1) im Kathodenschenkel tritt häufig eine Intensitätsschwankung auf, die auf eine Inhomogenität im Albumin hinweist. Da sie nur im Kathodenschenkel beobachtet wird, ist es wahrscheinlich, daß sie nur durch die hier anwesenden Globuline erkennbar wird. Bei einer schwachen Denaturierung, z. B. Hitzedenaturierung, des Serums (1 St. 55°) verschwindet die oben beschriebene Störung im β -Bereich (Abb. 3). Stattdessen tritt eine ähnliche Störung an der gleichen Stelle der Albuminschliere auf, so daß eine gewisse Berechtigung besteht, einen Einfluß der Lipoproteine für diese Inhomogenität anzunehmen.

Für die Durchführung dieser Arbeit danke ich besonders Fräulein Ilse Marie Peine.

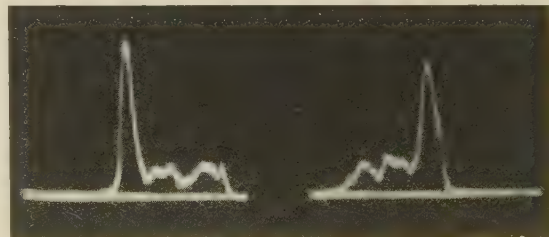


Abb. 3. Humanserum wie Abb. 1, 1 Std. auf 55° erhitzt

¹⁾ H. J. Antweiler und H. Engelhard, Koll. Z. 117, 110 (1950).

²⁾ G. E. Perlmann und D. Kaufmann, J. Amer. Chem. Soc. 67, 638 (1945).

Energie-Bilanz bei Kaltverstreckung (Kaltverstreckung, ein sukzessiver Erweichungsprozeß)

Von F. H. Müller und K. Jäckel (Marburg/L.)

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 20. November 1952)

Bekanntlich besitzen Zugdehnungsdiagramme an Proben aus kaltverstreckbarem Material im Verstreckungsgebiet der gleichzeitigen Anwesenheit von Verstrecktem und noch Unverstrecktem Bereiche konstanter Spannung (Abb. 1, τ_T). Diese Spannung hängt von der Temperatur ab. Eine phänomenologische Beschreibung ist durch Übertragung der van der Waals'schen Gleichung möglich, und eine ebensolche der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung erlaubt, eine Umwandlungswärme q auszurechnen (1).

Man kann sich überlegen, daß diese Umwandlungswärme nur dann Sinn hat, wenn eine Differenz im Energiegehalt von verstreckt und unverstreckt auftritt, und daß ferner die Koexistenz von verstreckt und unverstreckt nur dann möglich ist, wenn bei der Umwandlung kooperative Mechanismen ins Spiel kommen (1). Ohne Kooperation muß die Umwandlung von höherer Ordnung sein (2).

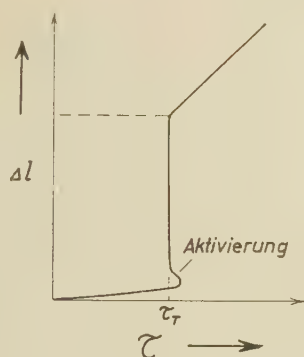


Abb. 1

Tatsächlich liegt insofern ein kooperativer Mechanismus vor, als Bereiche der Probe in unmittelbarer Nachbarschaft schon verstreckter Gebiete (d. h. nahe der Fließstelle) offensichtlich leichter in den verstreckten Zustand überführbar sind als Bereiche abseits der Fließstelle. Die vorhandene Ordnung des Verstreckten erleichtert die Verstreckung der Nachbarbezirke.

Während nun jedoch im Falle der Koexistenz von z. B. Gas und Flüssigkeit die gesamte Umwandlungswärme (Verdampfungswärme) sich durch Umkehr des Prozesses (Kondensation) wiedergewinnen läßt, ergaben sowohl die Berechnung aus der quasi-Clausius-Clapeyron'schen Gleichung, als auch die unmittelbaren kalorischen Messungen sehr viel kleinere Werte q , als dem gesamten Verbrauch an mechanisch aufzuwendender Energie beim Kaltverstrecken einer bestimmten Substanzmenge entspricht. Ein großer Teil der Verstreckungsarbeit muß also irreversibel verbraucht werden, ganz entsprechend der Tatsache, daß der Kaltverstreckungsvorgang bei Aufhören des Zuges nicht von selbst rückgängig abläuft. Wie früher schon diskutiert (1), ist dieser Unterschied der Tatsache zuzu-

schreiben, daß eine Kaltverstreckung nur durch erzwungene Platzwechsel erreichbar ist, während ein Verdampfungsprozeß durch den gesteuerten Verlauf eines kleinen Anteils der an sich statistischen und stets in großem Ausmaße bei normalen Systemen gasflüssig oder flüssig-kristallin stattfindenden Platzwechsel erfolgt. Dem entspricht, daß man es bei der Verdampfung mit einem streng thermodynamischen Koexistenzphänomen von Gleichgewichtszuständen zu tun hat, während die Kaltverstreckung ein „Koexistenzphänomen“ von thermodynamischen Ungleichgewichten darstellt und die Übertragung einer Zustandsgleichung daher auch als über den Rahmen der üblichen Thermodynamik hinausgehend betrachtet werden und besonders diskutiert werden muß (1).

Die Differenz aus der gesamten Dehnungsenergie Q und der kalorisch oder aus der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung ermittelten Umwandlungswärme q wird also zur Überwindung einer inneren Reibung beim Verformungsprozeß verbraucht. Das Wort „Reibung“ stellt jedoch ein leeres Wort dar insofern, als weder Verstrecktes noch Unverstrecktes mit so hohen Fließgeschwindigkeiten homogen zum Fließen im Zugversuch gebracht werden kann, daß man im üblichen Sinne von Reibung sprechen kann. Es würde eher ein Bruch der Probe erfolgen. Es ist nun interessant, daß dieser verlorene Energiebetrag $Q - q$, im Rahmen der Genauigkeit der gemessenen Werte*, dem Energiebetrag entspricht, der notwendig wäre, um die verstreckte Probe von der Temperatur, bei der die Kaltverstreckung durchgeführt wurde, bis dicht über den Erweichungspunkt zu erwärmen. Tatsächlich vermindert sich diese Reibungswärme mit steigender Kaltverstreckungstemperatur, um am Erweichungspunkt praktisch zu verschwinden. Voraussetzung ist der ausreichend langsame, doch nicht zu langsame Ablauf der Kaltverstreckung. Da erstens die Energie während des Ablaufs des Fließvorganges sukzessive zugeführt wird — pro Zeitelement Δt im Koexistenzbereich $\Delta E = \Delta l \cdot \tau \cdot \Delta t$, zweitens der Ablauf der Verformung sukzessive an der Fließstelle erfolgt, kann man sich vorstellen, daß es sich hier um einen Erweichungsprozeß besonderer Art handelt, von dem die einzelnen Bereiche der Probe während des Überwanderns durch die Fließstelle zeitlich nacheinander erfaßt werden. Das Material besitzt sozusagen überall die Umgebungstemperatur, und nur an der eigentlichen Fließzone ist es „auf die Erweichungstemperatur erhitzt.“

Wir sind dieser Vorstellung noch etwas weiter nachgegangen, indem wir auf dem zu verstreckenden Band ein Thermoelement aus feinstem Draht aufgelegt haben. Es läßt sich tatsächlich nachweisen, daß während des Vorbeiwanderns der Fließzone am Thermoelement dieses eine Temperaturerhöhung anzeigt. Diese Temperaturerhöhung ist allerdings niedriger als die theoretisch zu erwartende, was aber ohne weiteres verständlich sein dürfte: Die eigentliche Fließzone dürfte nämlich sehr kleine Bereiche umfassen, deren Wärmekapazität gegenüber der des Thermoelementes stets groß bleiben wird, abgesehen davon, daß außerdem der Kontakt zwischen Thermoelement und Substanz wegen eines ungestörten Ablaufes der Kaltverstreckung nicht durch Einbettung des ersten in die Probe ausreichend eng

*Diese ist aus experimentellen Gründen für q , wenigstens bei kalorischen Messungen, nicht sehr hoch ($\pm 0,5$ cal/g).

gestaltet werden kann. Entsprechend der theoretischen Erwartung ist im übrigen diese beobachtete Temperaturerhöhung um so kleiner, je näher die Kaltverreckungstemperatur an die Erweichungstemperatur gelegt wird.

Damit ergäbe sich folgende Energiebilanz für Polyvinylchlorid:

Von der hineingesteckten Deformationsenergie (bei einer Verreckungstemperatur von 20°C ($Q = 17,8$ cal/g) wird der größere Teil ($Q - q$) zum „Durcherweichen“ der Probe verbraucht (nämlich $17,8 - 2,5 = 15,3$ cal/g). Ein kleiner Anteil ($q = 2,5$ cal/g) $\pm 0,5$) findet sich als Umwandlungswärme wieder, die frei wird, wenn man kaltverrecktes Material sich durch Erwärmen bis zur Erweichungstemperatur desorientieren läßt. Die hineingesteckte Energiedifferenz $Q - q$ von $15,3$ cal/g entspricht nun einer Erwärmung der Probe um 70°C , d. h. von 20 auf 90°C . Diese Temperaturerhöhung errechneten wir mit der mittleren spezifischen Wärme $c_p = 0,22$ cal/g $^{\circ}\text{C}$, die wir an dem von uns verwendeten PC-Material gesondert bestimmten. Da nun die Temperatur von 90°C etwas höher als die Erweichungstemperatur (77°C) liegt, wird bei dem Prozeß

noch ein kleiner Anteil an Energie auf anderem Weg verlorengehen müssen, vermutlich durch die erhebliche Wärmeableitung in die Nachbarschaft der jeweiligen sehr schmalen Fließzone, was aber durchaus plausibel ist.

Das Bild eines sukzessiven Erweichens der Probe in Gestalt des Durchwanderns der Fließzone über die Einspannlänge gestattet nun zugleich, eine ganze Reihe von weiteren Besonderheiten zu erklären, die bei der Untersuchung der Kaltverreckung zum Beispiel in ihrer Abhängigkeit von der Verformungsgeschwindigkeit zu beobachten sind. Die detaillierten Meßergebnisse und Diskussionen sollen jedoch in einer späteren Arbeit des einen von uns (Karl Jäckel) ausführlich mitgeteilt werden.

Literatur:

1) Müller, F. H., Kolloid-Z. **126**, 66 (1952), daselbst weitere Zitate, ferner Vortrag auf der Tagung: Change-ments des phases, Paris, Pfingsten 1952 (veröffentlicht in J. Chimie-Physiques, im Erscheinen, makromolekulare Chemie, im Erscheinen.

2) Münster, A., Z. Elektrochem. **55**, 593 (1951).

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Marburg

Zur Turbulenzentstehung

Von F. H. Müller

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 10. Dezember 1952)

Viskoses und elastisches Verhalten der Materie stehen durch die Maxwellsche Beziehung

$$\eta = G \cdot \tau, \quad [1]$$

in der η den Viskositätskoeffizienten, G den Torsionsmodul und τ die diesem gehörige Zeitkonstante bedeutet, miteinander in Verbindung.

Diese Formel folgt aus einer Differentialgleichung unter Beachtung der Newtonschen Definition des Viskositätskoeffizienten, die im einfachsten Fall folgendermaßen lautet:

$$\frac{ds}{dt} = G \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial t} - \frac{s}{\tau} \text{ für } \frac{ds}{dt} = 0, \quad \frac{\partial \gamma}{\partial t} = \frac{d\omega}{d_3}.$$

Die totale zeitliche Veränderung der Spannung $\frac{ds}{dt}$ ist danach zusammengesetzt aus dem zeitlichen Ablauf der Verformung $G \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial t}$ und aus dem die Relaxation der

Verformung beschreibenden Glied $-\frac{s}{\tau}$.

Die Relaxation eines Spannungszustandes in irgendwelcher Materie wird hiernach allein charakterisiert durch die Zeitkonstante τ .

Der Mechanismus der Relaxation beruht auf dem Ablauf von Molekularprozessen. Im speziellen Beispiel des flüssigen Zustandes beruht er darauf, daß von den dauernd statistisch stattfindenden Platzwechselvorgängen bei Existenz von elastischen Spannungen im Material ein Teil dieser Platzwechsel gesteuert abläuft, derart, daß die mechanischen Spannungen sich abbauen. Mit der Form $-\frac{s}{\tau}$ des Relaxationsgliedes ist somit ausgesagt, daß in guter Näherung bei doppelter Spannung die Zahl der gesteuerten Platzwechsel sich verdoppelt. Es ist offensichtlich, daß eine solche Proportionalität zwischen Spannung und Spannungsabbau nur so lange gelten kann, als die Zahl der gesteuerten Platzwechsel klein gegenüber der statistischen Platzwechsel bleibt. Kom-

men diese Zahlen in vergleichbare Größenordnung, so nimmt das Relaxationsvermögen ab. Anschaulich gesagt:

Findet die Verformung ($G \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial t}$) so schnell statt, daß selbst bei gesteuertem Verlauf sämtlicher Platzwechsel der Abbau der Spannung durch Relaxation die Zunahme der Spannung durch die Verformung nicht mehr ausgleichen kann, so benimmt sich das Material, als ob es fest wäre.

Mit anderen Worten: Das von Maxwell in der Form $-\frac{s}{\tau}$ gewählte Relaxationsglied gilt nur im Bereich kleiner Verformungsgeschwindigkeiten, im linearen Bereich. Eine genauere Beschreibung der Relaxation verlangt außer der Charakterisierung durch eine Zeitkonstante τ (die im einfachen Zusammenhang zur mittleren Platzwechselzeit steht) noch eine weitere charakterisierende Angabe, als die man z. B. das Verhältnis von gesteuerten zu statistischen Platzwechseln wählen kann*).

Bei zu rascher Verformung, zu großem Geschwindigkeitsgefälle wird also die Viskosität von diesem Geschwindigkeitsgefälle abhängig. Das Medium verfestigt sich dynamisch, von einem gewissen Geschwindigkeitsgefälle ab sind Bezirke mit dem größeren Geschwindigkeitsgefälle dynamisch viskoser als Bereiche, die in geringerem Geschwindigkeitsgefälle liegen.

Wir können nun zeigen, daß diese Vorstellung ausreicht, um das Umlappen laminarer in turbulente Strömung zu erklären, d. h. eine Molekulartheorie der Turbulenzentstehung zu gewinnen.

*) Anm.: Im einzelnen entspricht dieses Verhalten genau dem bei anderen Relaxationsprozessen Bekannten. Die DK einer Dipolflüssigkeit ist so lange feldstärkeunabhängig, als die mittlere Orientierung der Dipole im Vergleich zur vollkommenen Ausrichtung klein bleibt. Der Dipolanteil hat also 1. eine Relaxationszeit, 2. einen Sättigungswert.

Denken wir uns ein Medium in beliebig strömender Bewegung derart, daß das Geschwindigkeitsgefälle örtlich variiert! Sobald an irgendeiner Stelle das Geschwindigkeitsgefälle den kritischen Wert übersteigt, wird dieser Bereich dynamisch viskoser als seine Umgebung. In krasser Übertreibung verhält er sich also so, als ob er fest wäre und an ihm Kräftepaare wirken. Er kommt dort in Rotation, die Wirbelung tritt ein.

Wir können den Vorgang noch in einer anderen Weise allgemein formulieren: Im Gültigkeitsbereich der Theorie der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse besteht das allgemeine Gesetz, daß im stationären Zustand jeder dissipative Vorgang so abläuft, daß die Entropieerzeugung ein Minimum wird.

Bei laminarer Strömung ist die dissipierte Energie pro Volumeneinheit dV gegeben durch $dE = \eta \frac{dw}{dz} \cdot dV$.

Übersteigt nun das Geschwindigkeitsgefälle an irgendeiner Stelle den kritischen Wert, mit dem η nicht-linear wird, ansteigt, so wird es für die Energiedissipation (Entropieerzeugung) günstiger, wenn sich einander zugeordnete Wirbelpaare ausbilden, die Bereiche in Drehung kommen, wie es in Abb. 1 skizziert ist.

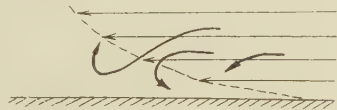


Abb. 1. Im Bereich des größten Geschwindigkeitsfalles, hier am Rande, wird dieses durch Wirbelbildung abgebaut

Zwar bedeutet die Wirbelbildung das Hinzukommen einer neuen Art Entropieerzeugung, die aber schließlich offensichtlich geringer ist als die bei Aufrechterhaltung der entsprechenden laminaren Strömung unter Berücksichtigung der Viskositätssteigerung durch dynamische Verfestigung: Die Wirbelbewegung erlaubt bei gleicher strömender Menge, mit kleineren relativen Geschwindigkeitsgefällen und damit geringerer durch eigentliche Reibung dissipierter Energie auszukommen.

Wenn es zunächst auch so scheint, als ob damit ein für nur sehr kleine Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht bewiesenes Grenzgesetz (Prinzip der minimalen Entropieerzeugung) in allgemeinerer Weise extrapoliert wird, so steht diese Betrachtung in Übereinstimmung mit Rechnungen, in denen gezeigt wird, daß unterhalb der kritischen Geschwindigkeit die laminare gegenüber der dorthin extrapolierten

turbulenten, oberhalb dieser die turbulente Strömung gegenüber einer extrapolierten laminaren die größere Entropie (hier nicht Entropieerzeugung) besitzt (4).

Eine Theorie der Turbulenzentstehung muß sehr allgemein sein, sie muß für alle fluiden Zustände der Materie gelten, d. h. auch für Gase, sie muß die hydrodynamischen Ähnlichkeitsgesetze verstehen lassen und die Theorie der Turbulenzentstehung nach der Prandtlschen Grenzschichtablösung einschließen. An anderer Stelle (1) wird gezeigt, daß die Maxwellsche Beziehung auch für Gase ihren Sinn behält und damit für größere Geschwindigkeitsgefälle gleiche Betrachtungen folgen. Auch die Ähnlichkeitsgesetze bleiben bestehen. Über die Größe und den Charakter der auftretenden Wirbel legt die Theorie nichts fest, nicht die Größe, die Häufigkeit, nur das paarweise Auftreten. Sie enthält ferner Möglichkeiten, die Unschärfe des Umklappens und die Variation der kritischen Reynoldsschen Zahl mit äußeren Bedingungen zu verstehen (Wandrauhigkeit und Stromlinienform). Sie widerspricht nirgends den bisher vorliegenden Erfahrungen der Hydrodynamik. Sie scheint darüber hinaus auch eine erste Erklärungsmöglichkeit für das Auftreten von Tromben zu geben.

Ein in den Geschwindigkeiten nicht lineares mathematisches Modell wurde mit gewissem Erfolg in anderer Weise schon von J. M. Burgers versucht. (2). Die hier mitgeteilten Betrachtungen, die an anderer Stelle näher ausgeführt werden sollen, stellen nicht allein ein mathematisches Modell dar, sie beruhen auf sehr allgemeinen physikalischen Vorstellungen über das rheologische Verhalten der Materie. Sie besagen, daß man das Phänomen der Turbulenz offensichtlich dann verstehen kann, wenn man die hydrodynamischen Bewegungsgleichungen mit Viskositätsgliedern ergänzt, in denen der Viskositätskoeffizient abhängig vom Strömungsgefälle ist.

Anmerkung: Es sei betont, daß das hier gegebene Bild auch nicht mit der Umstätterschen Theorie (3) identisch ist, da diese von Anlaufvorgängen ausgeht und auf der Einführung von Zeittransformationen beruht.

Literatur

- 1) F. H. Müller, Z. Elektrochemie, demnächst.
- 2) A. Sommerfeld, Mechanik der deformierbaren Medien (Leipzig 1949) S. 271 ff.
- 3) H. Umstätter, Strukturmechanik (Dresden 1948).
- 4) W. Meissner u. G. U. Schubert, Ann. Phys. (6) **3**, 163 (1948); E. Maurer, Zs. f. Phys. **126**, 522 (1949).

Berichtigung

Die Solubilisierung von Polyvinylazetat

Von Naoyasu Sata und Shūji Saito, Osaka (Japan)

(Kolloid-Z. **128**, 154; 1952)

In der genannten Arbeit muß im Titel statt Suomi-Forschungsinstitut stehen: Siomi-Forschungsinstitut und statt Naoya Sata: Naoyasu Sata.

Auf Seite 157, rechte Spalte, 5. Zeile von unten muß es heißen: $c_p = 0,01\%$ (statt $c_p = 0,001\%$);

Auf Seite 158, linke Spalte, 15. Zeile von unten muß stehen: Cosolvency-Erscheinung (11, 12, 13) (statt: Cosolvency-Erscheinung (13)).

Bücherbesprechungen

Einführung in die Chemie der Silikone. Von Eugene G. Rochow-Cambridge, USA. Übersetzt von H. Stamm-Essen. 221 Seiten mit 6 Abb. und 8 Tafeln. (Weinheim 1952, Verlag Chemie). Preis: geb. DM 21,80,

Ein Buch von Rochow über Silikone braucht keine Empfehlung. Hier gibt schon der Name des Pioniers die Gewähr für gute Qualität. Nach einer kurzen Einführung in die Chemie des Siliciums werden die Darstellungsverfahren der Organosiliciumverbindungen und anschließend die verschiedenartigen Gruppen der Organosiliciumverbindungen beschrieben. Darunter findet der Leser die mannigfaltigen Öle, Schmiermittel, Harze, Gummi, Kitten, Isolierstoffe, wasserabstoßenden Filme und Schutzanstriche aus Silikonen. Es folgen je ein Abschnitt über Produktionsfragen und über analytische Verfahren. Den Schluß bilden Tabellen mit Schmelz- und Siedepunkt, Dichte- und Brechungsvermögen und ein Literaturverzeichnis mit 518 Zitaten, das in der deutschen Ausgabe durch die deutschen Literaturstellen der letzten Jahre ergänzt wird. Das Buch behandelt vorwiegend die Chemie der Silikone. Doch findet der Kolloidforscher auch einige Hinweise auf Viskosität, Oberflächenspannung und Makromolekularstruktur. Die eingehende kolloid-wissenschaftliche Bearbeitung dieser vielseitigen Stoffe steht noch aus. Um so wertvollere Dienste kann das Buch den Forschern leisten, die diese lohnende Aufgabe in Angriff nehmen.

Der den Leser stets angenehm unterhaltende, plaudernde Stil des Autors macht die Lektüre des Buches zu einem Vergnügen, wozu auch die vortreffliche Übertragung von Hellmuth Stamm beiträgt.

U. Hofmann (Darmstadt)

An Introduction to the Chemistry of the Silicones. (Einführung in die Chemie der Silikone). Von Eugene G. Rochow-Harvard Univ., 2. Aufl., 213 S. mit mehr. Abb. (New York 1951, Verlag John Wiley u. Sons, Inc.). Preis 5 \$.

Die gegenüber der 1. Auflage (1946) wesentlich erweiterte und überarbeitete 2. Auflage stellt das Original-Buchwerk zu der H. Stamm übertragenen deutschen Ausgabe dar.

R. Schöff (Ffm.-Höchst)

Die Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten. Von G. Kortüm, Tübingen und H. Buchholz-Meisenheimer. VIII, 381 Seiten mit 139 Abb. (Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1952, Springer-Verlag). Preis: geheftet DM 39,60.

Das vorliegende Buch ist für den Chemiker bestimmt. Die Verfasser haben daher auf eine Behandlung der den Ingenieur interessierenden Probleme bei der Destillation und Extraktion verzichtet und ihre Aufgabe darin gesucht, die für den Chemiker zunächst wichtigen theoretischen Grundlagen, nämlich „die Thermodynamik flüssiger Gemische in einer den heutigen Bedürfnissen entsprechenden Form darzustellen und ihren Nutzen an Hand praktischer Beispiele zu zeigen.“ Die Darstellung vermeidet allzu abstrakte Ge-

dankengänge und verfährt anschaulich, ist aber im Wesentlichen thermodynamisch streng; sie fußt auf der Gibbs'schen Thermodynamik und verwertet auch Ergebnisse der statistischen Behandlung der Flüssigkeiten. Die in allgemeiner Form gewonnenen Resultate werden auf die Verfahren der Destillation bzw. Rektifikation ohne und mit Zusatzkomponenten („azeotrope“ bzw. „extraktive“ Destillation) und, etwas weniger ausführlich, auf die Extraktion angewendet. Wertvoll sind die Abschnitte über die Auswertung von Messungen von Phasengleichgewichten und über die Prüfung experimentell erhaltener Werte auf thermodynamische Konsistenz. Die Auswahl aus der einschlägigen außerordentlich umfangreichen Literatur ist zweckmäßig getroffen.

Das ausgezeichnet ausgestattete Buch überbrückt die Lücke, die im deutschen Schrifttum hinsichtlich einer zusammenfassenden handlichen und modernen Darstellung der chemischen Thermodynamik der Destillation und Extraktion besteht, und kann für die Einarbeitung in dieses Gebiet bestens empfohlen werden.

L. Sieg (Darmstadt)

Pharmakologie. Von H. J. Gaddum-Edinburgh. Autorisierte Übersetzung von W. Schroeder-Frankfurt/M. XVI, 408 Seiten mit 75 Abb. (Darmstadt 1952, Verlag Dr. Dietrich Steinkopff). Preis: geb. DM 23,—.

Es ist sehr zu begrüßen, daß das ausgezeichnete Lehrbuch der Pharmakologie von Gaddum nun auch in deutscher Übersetzung von W. Schröder vorliegt. Das Buch gibt eine hervorragende Übersicht über das Gesamtgebiet der Pharmakologie und ist trotz der äußerst knappen Schreibweise sehr gut verständlich. Die Gruppierung des Stoffes erfolgt im wesentlichen nach den einzelnen Organen, auf welche die verschiedenen Arzneimittel und Gifte einwirken. Im Vordergrund der Betrachtung stehen die tierversimentellen Ergebnisse über die einzelnen Arzneimittel, die mit zahlreichen Kurven und Abbildungen belegt sind. In den ersten Kapiteln werden die anorganischen Salze und Fette sowie die Vitamine und Hormone besprochen, dann folgt die Beeinflussung des Zentralnervensystems für erregende und lähmende Substanzen (Narkose). An diese Kapitel schließt sich die Wirkung der Arzneimittel auf die Nervenendigungen (lokale Betäubung), die Beeinflussung der Verdauungsorgane, des Kreislaufs, des Blutes, der Nieren und der Atmung an. Ein kürzeres Kapitel erstreckt sich dann auf die toxisch wichtigen Schwermetalle und die Desinfektionsmittel. Auch der neueste Zweig der Pharmakologie, die Sulfonamide und Antibiotica, ist dem jetzigen Stand entsprechend besprochen. In einem letzten Kapitel werden noch kurze Hinweise auf allgemeine Probleme der Pharmakologie, wie Resorption und Verhalten der Arzneimittel im Körper, biologische Standardisierung von chemisch noch nicht einwandfrei definierten Substanzen, Toxizitätsprüfungen usw. gegeben. Bei der knappen Form der Schreibweise ist das Buch für den Nichtfachmann nicht ganz leicht zu lesen. Es bringt aber eine ganz vorzügliche Übersicht über die gesamten Probleme der Pharmakologie und kann daher auch dem Nichtfachmann auf das wärmste empfohlen werden.

F. Hildebrandt (Gießen)

Referate

I. Geschichtliches und Biographisches

Anonym. Zur Entwicklung der großtechnischen Hydrierverfahren. Matthias Pier zum 70. Geburtstag. (Angew. Chem. 64, 407, 1952). (2 S.)

Unter Beigabe eines Bildnisses werden die Verdienste Matthias Piers insbesondere um die Ammoniak- und Methanolsynthese sowie um die katalytische Druckhydrierung von Kohle, Teer und Ölen anlässlich des 70. Geburtstages des ehemaligen Mitarbeiters von Nernst und „Vaters der Hydrierung“ gewürdigt.

L. Hock (Marburg/Lahn)

II. Chemie und Mineralogie

a) Physikalische Chemie

Gregor, H. P. - Brooklyn, N. Y., Die Bildung von Ionenpaaren in Ionenaustauschersystemen. (J. Amer. Chem. Soc. 73, 3537, 1951.)

Bei der Bildung von Ionenpaaren aus einem beweglichen Ion und einer fixierten Austauschergruppe muß man die Austauschergruppe und das Ionenpaar als 2 getrennte, feste Phasen betrachten, da sie keine translatorischen Freiheitsgrade besitzen. Da so das Austauschersystem insgesamt 4 Phasen hat, ergibt sich für die Dissoziationskonstante (K_m) eine andere Gleichung als sie früher (K_m) von Hale und Reichenberg (Discuss. Faraday Soc. 7, 79, 1949) abgeleitet wurde. Da bei Ionenpaarbildung die Selektivität (die das Ionenpaar-bildende Ion begünstigt) mit steigendem X_i (der Anteil der Austauschkapazität, der durch ein austauschendes Ion in Anspruch genommen wird) gemäß K_m abnehmen, aber gemäß K_m zunehmen müßte, konnte Verf. diese Gleichungen durch Messung des Selektivitätskoeffizienten K_d als Funktion von X_i bei Perchlorat-Chlorid- und Trichlorazetat-Chlorid-Austausch mit dem Anionenaustauscherharz Dowex-2 experimentell nachprüfen. Es wurde gefunden, daß die Versuchswerte gut der aus K_m berechneten Kurve, jedoch nicht der K_m -Kurve entsprechen. Bei sehr schwach vernetzten Gelen, bei denen translatorische Freiheitsgrade vorhanden sein können, kann man einen Übergang von K_m zu K_m erwarten.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Seith, W. und A. Kottmann-Münster i. Westf., Über die Diffusion in festen Metallen. (Angew. Chem. 64, 379, 1952). (12 $\frac{1}{2}$ S.)

Der Zusammenhang zwischen dem auf radioaktivem Wege bestimmten Selbstdiffusionskoeffizienten der Komponente i D_i^* und dem aus der Wanderung von Wolframdraht-Markierungen (Verfahren von Smigelskas und Kirkendall) ermittelten chemischen Diffusionskoeffizienten $D_i = D_i = D_i^* (1 + \Pi_{fi}/\Pi_N)$ ff. Aktivitätskoeffizient, N_i Molenbruch der Komponente i wird für eine Ag-Au-Legierung experimentell nachgeprüft. Bei den mit letzterem Verfahren untersuchten Systemen Ag-Au, Ni-Cu, Ag-Pd, Ni-Au und Fe-Ni werden das Auftreten von Löchern und Volumenänderungen der Diffusionskörper in verschiedenen Richtungen infolge Neubildung von Gitterebenen (sog. Kirkendall-Effekt) beobachtet und im Sinne der Theorie von Darken (Metals Technol. 15, Techn. Publ. Nr. 2311 (1948)) durch Unterschiede der Diffusionskoeffizienten der einzelnen Komponenten zu deuten versucht. Beim System Ag-Au wird die Lochbildung auch quantitativ bestimmt. Für die Auswertung der Diffusionsversuche ist wesentlich, daß man die wandernde Schweißnahtmarkierung als Bezugspunkt für die Be-

stimmung des Diffusionskoeffizienten wählt und die durch obige Erscheinungen bewirkte Änderung des Berührungsquerschnitts durch Wahl eines möglichst kleinen Konzentrationsintervalls zwischen den beiden zur Diffusion verwandten Ausgangslegierungen klein hält. Es werden ferner Vorversuche über die Markierungswanderung in dem mehrphasigen System Cu-Zn mitgeteilt. Auf die technische Bedeutung der beobachteten Erscheinungen wird hingewiesen.

E. Krücke (Marburg/L.)

Münster, A.-Frankfurt/M., Über eine Verallgemeinerung der statistischen Theorien hochpolymerer Lösungen. (J. Chim. Phys. 48, 128, 1952). (11 $\frac{1}{4}$ S.)

Die quantitativen Aussagen der verschiedenen heute vorliegenden statistischen Theorien hochpolymerer Lösungen befinden sich nicht in voller Übereinstimmung mit dem Experiment. Als wesentliche Ursachen hierfür werden die mangelhafte Berücksichtigung der Beweglichkeit der Kettenmoleküle und die zu schematische Behandlung ihrer Solvation angesehen. Es wird zunächst eine Darstellung der Theorie athermischer verdünnter Lösungen gegeben, die sich des Begriffs der virtuellen (Lösungsmittel-)Moleküle bedient, d. s. angenommene Aggregationen von Lösungsmittelmolekülen, die die gleiche Größe wie die gelösten Makromoleküle haben, und deren Vertauschbarkeit mit den letzteren den Ausgangspunkt für die statistische Behandlung darstellt. Die Theorie führt zu konkreten Ausdrücken für die thermodynamischen Funktionen. Eine Verallgemeinerung dieser Theorie gestattet es, auch die Solvation quantitativ zu behandeln, wodurch die Ausdrücke für die thermodynamischen Funktionen etwas erweitert und in einer der direkten experimentellen Prüfung zugänglichen Form angegeben werden. Insbesondere ergibt sich ein Ausdruck für die Steigung B derjenigen Geraden, die man bei Auftragung des reduzierten osmotischen Druckes gegen die Konzentration erhält: $\pi/c = RT/M + Bc$. B hängt vom Molekulargewicht M entsprechend $B = A/M + B_s$ ab. A und B_s sind von M unabhängig. Diese Beziehung wird an verschiedenen Systemen geprüft, und die Größe der Konstanten wird diskutiert.

H. Corte (Mannheim)

Salvinien, J.-Montpellier, Zwei neue Methoden zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten in Gelen. (J. chim. phys. 48, 465, 1951). (6 S.)

In die Mitte einer ebenen, horizontalen Glasplatte, die mit einer Gelatine-Schicht konstanter Dicke bedeckt ist, wird ein möglichst kreisförmiger Tropfen der Lösung des diffundierenden Stoffes (NaCl) aufgebracht, dessen Konz. man während des Diffusionsversuchs konstant hält. Es werden die bekannten Lösungen des zylindrischen Diffusionsproblems ohne bzw. mit chemischer Reaktion in der Gelatine behandelt. Bei der Absolutbestimmung des Diffusionskoeffizienten wird die Diffusion zu einem bestimmten Zeitpunkt durch Eintauchen der Glasplatte in ein Fällbad (AgNO_3) unterbrochen. Die nahezu sofortige, aber je nach der Konz. des eindiffundierenden Stoffes in die Gelatine verschieden starke Ausfällung wird in Abhängigkeit vom Radius photometrisch bestimmt. Nach Bestimmung des (nicht linearen) Zusammenhangs zwischen Durchlässigkeit und Konzentration läßt sich der Diffusionskoeffizient berechnen. Genauer als diese Absolutmethode ist die Relativmethode, bei der z. B. mehrere Alkalichloride glei-

cher Konz. gleichzeitig diffundieren. Das gefundene Verhältnis der Diffusionskoeffizienten erweist sich von der Art des Gels unabhängig. Abschließend wird versucht, die Abweichungen des auf die Konzentration 0 des Gels extrapolierten Diffusionskoeffizienten vom Wert des Diffusionskoeffizienten bei der Diffusion in Wasser zu deuten.

E. Krücke (Marburg/L.)

Salvinien, J., R. Marignan und S. Cordier: **Montpellier, Absolutmessung von Diffusionskoeffizienten in Gelen mittels radioaktiver Indikatoren.** (J. chem. phys. 48, 471, 1951). (2 S.)

Im unteren Teil eines zylindrischen, leicht zerschneidbaren Rohres befindet sich das Gel, darüber die Lösung mit der Indikatorsubstanz, deren Konzentration konstant gehalten wird (Diffusion im unendlichen Halbraum). Ähnlich wie bei der Diffusion in festen Stoffen erfolgt die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten durch Zerlegung des Gels in Schichten und Bestimmung der Radioaktivität mit Hilfe eines Geiger-Müller-Zählers. Es werden zwei Beispiele für die Diffusion von markiertem Na_2HPO_4 in Gelatine-Gel gegeben. Abschließend wird eine Umänderung der Methode vorgeschlagen, bei der die umständliche Schichtenzerlegung vermieden werden kann.

E. Krücke (Marburg/L.)

Breitenbach, J. W. und E. L. Forster-Wien, **Zur Kenntnis der Durchlässigkeit von Ultracellulose-Membranen für niedrigmolekulare Flüssigkeiten.** (Makromolekul. Chem. 8, 140, 1952). (6 $\frac{1}{2}$ S.)

Verff. beschreiben eine quantitative Methode zur Bestimmung der Durchlässigkeit von Membranen für Lösungsmittel („Permeabilitätszahl“, vgl. French und Ewart, Anal. Chem. 19, 165, 1947) und die nach dieser Methode ausgeführten Untersuchungen an Ultracellulosefiltern der Sartorius-Werke. Es wird gezeigt, daß sich die Permeabilitätszahl P der Filter in Benzol schon durch eintägige Einwirkung anderer Lösungsmittel, wie Cyclohexanon (–50%) oder Methanol (+35%), ändert. Bei Langzeitversuchen (3 Wochen) nimmt P in Benzol ab, beim Austausch von Benzol durch Methanol zunächst sehr stark, aber nach ca. 1 Woche nur noch wenig zu, hat jedoch nach 3 Wochen noch keine Konstanz erreicht. Auf den entscheidenden Einfluß des Quellungszustandes einer Membran auf ihre Durchlässigkeit und auf die Bedeutung der Befunde im Hinblick auf die Auswertung osmotischer Messungen wird hingewiesen.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Orlicek, A. F. und A. Schmidt-Wien, **Die optimale Verdünnung bei der Filtration viskoser Flüssigkeiten.** (Chem.-Ing.-Technik 24, 457, 1952). (1 $\frac{1}{2}$ S.)

Die Filtrierleistung kann durch Verdünnung viskoser Flüssigkeiten mit niedrigviskosen Lösungsmitteln gesteigert werden. Von dieser Arbeitsweise macht die Mineralölindustrie bei der Behandlung von Ölen mit Bleicherde sowie bei der Entparaffinierung Gebrauch. Jedoch verlängert sich die Filtrationszeit infolge Vermehrung des Filtrationsvolumens, wenn ein bestimmter optimaler Zusatz des Verdünnungsmittels überschritten wird. Es wurde die folgende Gleichung zur Bestimmung des Mischungsverhältnisses mit der kürzesten Filtrationszeit abgeleitet:

$$10^a = 0,228 / \Delta(1-F)^{0.83} \cdot 10^{\Delta(1-F)0.83}$$

($a = \lg \mu_1$, F = Volumbruchteil des Verdünnungsmittels $F = 1 - [v_0/V]$, V = Filtrationsvolumen, v = Ölvolumen, μ_1 = Viskosität des Verdünnungsmittels, μ_2 = Viskosität des Öls, $\Delta = \lg \mu_2 - \lg \mu_1$).

Für die numerische Auswertung wurde ein Nomo-gramm ausgearbeitet, in dem die optimale Verdünnung aus der Viskosität des zu filtrierenden Öls und jener des Verdünnungsmittels abgelesen werden kann.

K. Steiner (Dachau)

Singleton, W. S. und A. T. Gros-New Orleans, **Ausdehnungsuntersuchungen von Fetten. VI. Ausdehnung beim Schmelzen als Funktion der Kettenlänge von Fettsäuren und ihrer Glycerinester.** (J. Am. Oil Chem. Soc. 29, 149, 1952). (2 $\frac{1}{2}$ S.)

Geschmolzene Fette nehmen einen größeren Raum ein als im festen Zustand. Mißt man diesen sowohl bei Fetten als auch bei den Glyceriden (bis 10° über dem Schmelzpunkt) in ml/g und ml/Mol, so findet man, daß diese dem Gehalt der Stearylgruppe ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{CO}-$) proportional ist. Daraus ergibt sich, daß die Ausdehnung anderer Fettsäuren und ihrer Glyceride berechnet werden kann. Die Ausdehnung beim Schmelzen ist somit eine Funktion des Prozentgehaltes des Säurerestes, ferner eine lineare Funktion der Kettenlänge des Fettsäureradikals. Dies gilt nur für gesättigte Fettsäuren und eine Kettenlänge von mehr als 10 C-Atomen. Verff. geben folgende Berechnungsformeln an für:

$$\text{Monoglyceride } \Delta V = (n-2)a + b,$$

$$\text{Diglyceride } \Delta V = 2[(n-2)a + b],$$

$$\text{Triglyceride } \Delta V = 3[(n-2)a + b],$$

worin ΔV die Ausdehnung, a und b Konstanten für die entsprechenden Radikale und n die Zahl der C-Atome bedeuten. Die Ausdehnung beim Schmelzen des Monoglycerids betrug die Hälfte des Diglycerids und ein Drittel des Triglycerids in ml/Mol.

B. Roßmann (Wiesbaden)

Hirsch, P.-Utrecht, **Das Verhalten von Membranen zwischen Elektrolytlösungen. III. Die Dissoziation von Carboxylgruppen in Zellulose.** (Rec. Trav. Chim. 71, 525, 1952). (19 $\frac{1}{2}$ S.)

Diffusionspotentiale an Zellulosemembranen hängen stark von der Dissoziation von in der Membran vorhandenen Carboxylgruppen ab. Eine genauere Untersuchung an oxydierten Filtrierpapieren und Cellophanen mit Hilfe potentiometrischer Titrationskurven zeigte, daß die Carboxylgruppen in einer reaktionsfähigen (freien) Form vorkommen und in einer nicht reaktionsfähigen Anhydridform. Durch Elektrolytzusatz werden die Titrationskurven stark verzerrt, jedoch reichen die Formulierungen des Massenwirkungsgesetzes und des Donnan-Gleichgewichtes zur Erklärung des Verlaufs der Kurven nicht aus. Eine befriedigende Deutung konnte noch nicht gefunden werden.

H. Corte (Mannheim)

Gee, G.-Welwyn Garden City, Herts, **Die Molekülkomplexe des flüssigen und dampfförmigen Schwefels.** (Trans. Faraday Soc. 48, 515, 1952). (11 S.)

Die Anwendung der heutigen theoretischen Vorstellungen von den Eigenschaften hochpolymerer Lösungen auf die Schmelze von Schwefel erlaubt eine quantitative Beschreibung der Dampfdruckkurve und der Temperaturabhängigkeit der Viskosität. Die Auswertung älterer experimenteller Daten ergibt insbesondere eine befriedigende Deutung des bei 159°C plötzlich erfolgenden Anstiegs der Viskosität: Bei dieser Temperatur tritt der Schwefel in einer polymeren Form auf. Der Polymerisationsgrad erreicht bei etwa 166°C ein Maximum, dessen Wert zu 10^6 angenommen wird. Außer dieser polymeren Form enthält die Schmelze vorwiegend S_8 -Ringe sowie S_6 -Komplexe. Der Dampf besteht im Temperaturgebiet von 500° bis 1000° C aus S_2 -Molekülen.

H. Corte (Mannheim)

Watanabe, I., Ui, N. und M. Nakamura-Tokio, Die Temperaturabhängigkeit der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit des Pferdeserumalbumins. (J. Phys. u. Colloid Chem. 54, 1366, 1950). (4¹/₄ S.)

Die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit des kristallisierten Pferdeserumalbumins B, welches nach der Methode von Kekwick gewonnen wurde, nimmt mit steigender Temperatur zu: — 5,8 bei 2,0° C bis — 14,0 × 10⁻⁵ cm²/Volt · sec bei 30,6° C. Die Untersuchungen wurden in Phosphatpuffer p_H 7,7 und Ionenstärke 0,2 durchgeführt. Die Änderung der elektrophoretischen Beweglichkeit des Proteins mit der Temperatur ist hauptsächlich eine Folge der Abhängigkeit der Viskosität des Lösungsmittels von der Temperatur, ist zum Teil auch bedingt durch die Änderung der Wertigkeit des Proteinions selbst.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

III. Physik, Mathematik und verwandte Wissenschaften

a) Physik

Treiber, E., J. Schulz-Graz, Anforderungen an Röntgenaufnahmen für quantitative Untersuchungen. (Z. angew. Chem. 64, 453, 1952). (4³/₄ S.)

Für medizinische Aufnahmen und Debye-Scherrer-Aufnahmen für visuelle Auswertung genügt ein klares, kontrastreiches Negativ. Für quantitative Auswertungen sind die Anforderungen wesentlich höher. Um z. B. die Intensitäten von Streustrahlungen messen zu können, muß die Proportionalität zwischen Schwärzung *S* und Röntgenintensität *I* genau erfüllt sein. Es wird gezeigt, daß strenge Linearität zwischen *S* und *I* nur bis $\Delta S < 1$ besteht. Bei starkem Schleier und Verwendung „weicher“ Entwickler tritt noch früher ein Abbiegen ein. In der Röntgenkleinwinkeltechnik wird ein kontrastreich arbeitender Entwickler großer „Aktivität“ (speed) verlangt. Über einem Untergrund geringer Schwankung ist eine Schwärzung nur dann einwandfrei zu erkennen und photometrierbar, wenn $\Delta S > 0,05$. Um zu immer kleineren Winkeln vordringen zu können, ist Feinkörnigkeit anzustreben. Diese, wie auch Korngleichmäßigkeit, lassen sich durch Variation der Entwickler nur in geringem Maße erreichen. Nach Ansicht der Verfasser sind entscheidende Verbesserungen in dieser Hinsicht nur von der Emulsionstechnik zu erwarten. Herabsetzung des Schleiers durch Antischleiermittel gelingt nur beschränkt, da — mit Ausnahme von 1 — und 4 — Phenylurazol — gleichzeitig die Steilheit vermindert wird.

P. Fleiter (Leverkusen)

Everett, D. H. und W. J. Whitton-Dunder, Eine allgemeine Behandlung der Hysterese. (Trans. Faraday Soc. 48, 749, 1952). (8 S.)

Ein federnder Bimetallstreifen wird nach Art eines Wagnerschen Hammers von einem Elektromagneten angezogen. Das Magnetfeld reicht jedoch nicht aus, die elastische Rückstellkraft der Feder zu überwinden. Durch Temperaturerhöhung wird die Feder dem Magneten angenähert, so daß eine plötzliche Anziehung erfolgt. Zur Trennung von Feder und Magnet muß jedoch die Temperatur unter den Wert gesenkt werden, bei dem die Anziehung erfolgte. — Dieses Modell zeigt einige typische Eigenschaften von Hystereserecheinungen. Die Analogie wird dadurch vervollkommen, daß man eine sehr große Zahl derartiger Elemente mit kleinen Unterschieden ihrer Eigenschaften betrachtet. An einem solchen System lassen sich ganz allgemein beliebige Hystereserecheinungen (Magnetisierung, Adsorption, viskoelastische Verformung u. a.) demonstrieren. Es wird gezeigt, daß die Vertiefung dieser Modellbetrachtung und

ihre Übertragung auf molekulare Systeme eine thermodynamische Behandlung der Hystereserecheinungen gestattet.

H. Corte (Mannheim)

b) Mathematik

Sippel, A.-Freiburg/Br., Ein besonders schnelles Ersatzverfahren für den linearen Ausgleich bei sehr zahlreichen Wertepaaren unterschiedlicher Zuverlässigkeit. (Angew. Chemie 64, 478, 1952). (2 S.)

Das Gauss'sche Ausgleichsverfahren setzt voraus, daß die einzelnen Wertepaare als etwa gleich zuverlässig angesehen werden können; es wird schon bei mäßigen Anzahlen von Wertepaaren sehr zeitraubend. Bei den sehr großen Anzahlen von Wertepaaren, wie sie in industriellen Laboratorien unter Einsatz von Hilfspersonal gemessen werden, kann die obige Voraussetzung im allgemeinen nicht mehr als erfüllt angesehen werden. Es ist daher angezeigt, anstelle des Gauss'schen Verfahrens des Ausgleichens nach der kleinsten Summe der Fehlerquadrate das Verfahren des Ausgleichens nach der kleinsten Summe der absoluten Fehler zu benutzen, und zwar in dem speziellen Falle des linearen Ausgleichs, weil in diesem Falle das neue vom Verfasser aufgedundene Verfahren auch wesentlich rascher zu arbeiten erlaubt. Ein allgemeiner Zugang zu diesem Verfahren ist anscheinend schon einige Jahre früher durch Tschebyscheff aufgedunden worden, scheint aber keinen Eingang in die Praxis gefunden zu haben.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

IV. Grenzflächenforschung

a) Adsorption, Chromatographie

Ward, A. F. H. und L. Tordai-Manchester und Durham, Zeitabhängigkeit der Grenzflächenspannung von Lösungen. III. (Rec. Trav. Chim. 71, 482, 1952). (7 ¹/₂ S.)

Die Grenzflächenaktivität von an der Oberfläche von Hexan adsorbierten Fettsäuren wird ermittelt und hieraus die Aktivität der Fettsäuren in der Lösung berechnet. Hierzu wird eine Methode benutzt, die auf der Messung der zeitlichen Änderung der Grenzflächenspannung dieser Lösungen beruht. Die Ergebnisse gestatten eine Aussage über die Eigenschaften, speziell die Dimerisation der Fettsäuren in Hexan, sowie über den Mechanismus ihrer Adsorption an der Grenzfläche.

H. Corte (Mannheim)

Micheel, F., und H. Schweppe-Münster, Ein Verfahren zur papierchromatischen Trennung und Analyse hydrophober Substanzen. (Naturwiss. 39, 380, 1952). (1 ¹/₂ S.)

Statt dem Papier durch Imprägnieren beispielsweise mit Paraffin eine stationäre hydrophobe neben der wandernden hydrophilen Phase zu verleihen, wird hier das Filtrierpapier nach D. R. P. 184201 unter Erhaltung der Faserstruktur in Benzol-Essigsäureanhydrit-Schwefelsäure partiell acetyliert (Acetylgehalt 24–25%).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wieland, Th. und L. Bauer-Mainz, Weitere Versuche zur Stofftrennung durch Papierchromatographie und -Ionophorese. Purine und Aminosäuren. (Angew. Chem. 63, 511, 1951). (2 S.)

Purin- und Pyrimidin-Derivate, welche im UV-Licht von 254 mμ absorbieren, werden im Papierchromatogramm nach Besprühen mit sehr verdünnter alkalischer Fluoresceinlösung auf gelbgrün fluoreszierendem Hintergrund als dunkle Flecken nachgewiesen. Im Kontakt-

abzug treten unter den Substanzstellen helle, weniger belichtete Stellen auf. — Ferner wird zur Trennung von Leucin und Isoleucin ein Lösungsmittel angegeben: 70 Vol. Methyläthyl-keton, 15 Vol. Pyridin und 15 Vol. Wasser. Tryptophan wird im Papierchromatogramm mit der Zimtaldehyd-HCl-Reaktion sichtbar gemacht. Auf diese Weise gelingt auch der spezifische Nachweis von Prolin und Oxyprolin. Tyrosin wird mit diazotierter Sulfanilsäure nachgewiesen.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Wieland, Th. und A. Berg-Mainz, **Chromatographie an Carboxyl-Papier**. (Angew. Chem. **64**, 418, 1952). (1 1/2 S.)

Ein Teil der Glukosereste der Zellulose läßt sich mit Distickstofftetroxyd zu Uronsäuren oxydieren. Die Makromolekel erhält dadurch den Charakter einer polyvalenten Carbonsäure und reagiert als Kationenaustauscher. Filtrierpapiere mit einem Carboxylgehalt von 1–4% eignen sich zur chromatographischen Trennung von basischen Aminosäuren unter Verwendung von m/20 Ammoniumformiat von p_H 9,0 als Entwicklungsfüssigkeit am 1% HCOOH-haltigem Papier, von Peptiden mit verschiedenem Gehalt an basischen Aminosäuren, von Aminen sowie anorganischen Ionen, z. B. Blei, Wismut und Quecksilber in m/10 Ammonacetat-Lösung von p_H 3,0 auf 1% HCOOH-haltigem Papier oder Arsen, Antimon und Zinn bei p_H 5,0 mit m/20 Ammonacetatlösung.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Tauber, H. und E. L. Petit-Chapel Hill (North Carolina), **Zweidimensionale Papierchromatographie von Proteinen**. (J. Am. Chem. Soc. **74**, 2865, 1952). (2 S.)

Die zweidimensionale Papierchromatographie wurde von Franklin und Quastel auf Proteine übertragen. Ihre Methode, das Eiweiß an Hämin zu koppeln und mit Benzidin und Wasserstoffsuperoxyd auf dem Filtrierpapier sichtbar zu machen, eignet sich nicht für alle Proteine. Es wird deshalb eine Farblösung, welche Eosin und Methylorange enthält, vorgeschlagen. Chromatogramme von Cytochrom c, Katalase aus Rinderleber, Human- γ -Globulin und Humanserum werden als Beispiele angeführt. Die Entwicklungslösungen sind angegeben. Es wird bezweifelt, daß eine Auftrennung von Gemischen wie etwa das Serum durch zweidimensionale Papierchromatographie möglich ist.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Ward, A. F. H. und L. Tordai-Manchester und Durham, **Zeitabhängigkeit von Grenzflächenspannungen von Lösungen**. IV. Kinetik der Adsorption an Grenzflächen flüssig-flüssig. (Rec. Trav. Chim. **71**, 572, 1952). (13 S.)

Die Grenzflächenspannung zwischen Wasser und einer Lösung von Fettsäuren in Hexan erniedrigt sich mit der Zeit infolge einer Anreicherung der Fettsäuremoleküle an der Grenzfläche. Da die Langmuirsche Adsorptionsisotherme die Beobachtungen nicht richtig wiedergibt, wird ein anderer Adsorptionsmechanismus angenommen, dessen wesentlicher Unterschied gegenüber dem Langmuirschen darin besteht, daß ein auf die Oberfläche auftreffendes, jedoch nicht adsorbiertes Molekül in der Nähe der Oberfläche bleibt und mit größerer Wahrscheinlichkeit adsorbiert wird als ein weiter entferntes. Mit Hilfe eines einfachen kinetischen Ansatzes gelang es, den zeitlichen Verlauf der Ad- und Desorption richtig wiederzugeben. Die aus dem Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten resultierende Gleichge-

wichtskonstante stimmt mit der thermodynamisch gewonnenen gut überein.

H. Corte (Mannheim)

b) Oberflächeneigenschaften

Schmid, G.-Köln, **Zur Elektrochemie feinporiger Kapillarsysteme. VI. Konvektionsleitfähigkeit** (theoretische Betrachtung). (Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. phys. Chem. **56**, 181, 1952). (12 1/2 S.)

Die in den Arbeiten I.–V. dargelegten elektroosmotischen Formeln erfuhren inzwischen durch Untersuchungen von A. J. Stavermann (demn. in Transact. Far. Soc. und im Chem. Weekbl.) auf der Grundlage der Thermodynamik irreversibler Prozesse eine weitgehende Bestätigung. Eine Diskrepanz bezüglich des elektroosmotischen Druckes läßt sich, wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wird, beseitigen, wenn in den früheren Beziehungen die Existenz der Konvektionsleitfähigkeit (Ladungskonvektion auf Grund der Elektroosmose, entspricht bei M. v. Smoluchowski der Oberflächenleitfähigkeit) berücksichtigt wird. Ausführungen über die Meßbarkeit der Konvektionsleitfähigkeit in realen Systemen (Austauscherharzen) schließen sich an. Praktische Bedeutung der Elektroosmose unter Anlegen von Gleichspannung: Beschleunigung der Austauschvorgänge bei Ionen und neutralen Molekeln und Erhöhung der Wirksamkeit bei analytischen oder präparativen Trennvorgängen in Austauschersäulen.

G. Haase (Frankfurt/Main)

c) Oberflächenlösungen, Adsorptionsfilme

Giles, C. H. und E. L. Neustädter-Glasgow, **Untersuchungen über monomolekulare Schichten. I. Molekülflächen und Orientierung von aromatischen Azoverbindungen mit langen Alkylketten auf Wasseroberflächen**. (J. Chem. Soc. März 1952, S. 918). (5 1/2 S.)

Aromatische Azoverbindungen mit einer geraden Seitenkette von 12–18 C-Atomen und einer Hydroxylgruppe bilden auf der Wasseroberfläche monomolekulare Filme. Fehlt die Hydroxylgruppe, so sind 2 Azogruppen im Molekül erforderlich, um die erforderliche Attraktion gegenüber der Wasseroberfläche herzustellen. Die Moleküle sind so orientiert, daß der die OH-Gruppe tragende Benzolring ins Wasser taucht, der die Seitenkette tragende herausragt. Die Verbindungslinie der beiden Ringe steht entweder senkrecht auf der Wasseroberfläche oder bildet mit der Senkrechten einen Winkel $< 45^\circ$. Der Raumbedarf liegt zwischen 35 und 50 Å². 22 Präparate wurden auf einer Oberflächenwaage untersucht.

H. Corte (Mannheim)

Giles, C. H. und E. L. Neustädter-Glasgow, **Untersuchungen an monomolekularen Schichten. Teil II. Der Einfluß von Säure und Alkali auf monomolekulare Schichten von aromatischen Azoverbindungen mit langen Alkylketten**. (J. Chem. Soc. Mai 1952, 1864). (6 S.)

Das Verhalten der Kompressibilität monomolekularer Schichten von Azoverbindungen und das Verhalten der scheinbaren Molekülgröße gegenüber Zusatz von Säure und Alkali gestattet es, die Tautomerie zwischen Azo- und Hydrazo-Form zu studieren. Die Azo-Form besitzt eine dissoziierende OH-Gruppe, die Hydrazo-Form eine NH-Gruppe. Die Änderungen der Dissoziation dieser beiden Gruppen bei Säure- bzw. Alkalizusatz sind einander entgegengesetzt. Sie wird erkannt an der Änderung der scheinbaren Molekülgröße infolge wechseln-

der Abstoßung der ionisierten Gruppen in der Oberflächenschicht. Ferner wird die Löslichkeit der ionisierten Gruppe in Wasser verändert, was zu einer Änderung der Orientierung und damit der Kompressibilität führt.

Aus derartigen Experimenten wurde geschlossen, daß die *p*-Verbindungen der genannten Art fast ausschließlich in der Azo-Form, *o*-Verbindungen dagegen größtenteils in der Hydrazo-Form vorliegen, wobei die letzteren jedoch wahrscheinlich auch das Azo-Tautomere enthalten. H. Corte (Mannheim)

Sebba, F. und N. Sutin-Kapstadt, Ein neues Gerät zur Untersuchung der Verdampfung von Wasser durch monomolekulare Schichten. (J. Chem. Soc. Juli 1952, 2513). (3 S.)

In einer Vakuumkammer steht eine Oberflächenwaage vom Wilhelmy-Typ. Dicht über der Oberfläche endet ein senkrecht eingeführtes, unten geschlossenes Kupferrohr, das mit einer Kühlflüssigkeit gefüllt werden kann. Die Kammer wird bis auf 35 mm Hg evakuiert. Das in einer bestimmten Zeit durch die aufgebrachte monomolekulare Schicht verdampfende Wasser kondensiert an dem Rohr, das nach dem Versuch herausgenommen wird. Die Wassermenge wird ermittelt, von ihr wird die aus der gesättigten Atmosphäre der Kammer in der Versuchszeit kondensierende Menge abgezogen, und der Rest wird mit der von einer blanken Wasseroberfläche verdampfenden Menge verglichen. — Stearinsäurefilme werden dicht, wenn sie inkompressibel werden, Cholesterolfilme dagegen sind auch im inkompressiblen Zustand noch völlig durchlässig.

H. Corte (Mannheim)

c) Oberflächenlösungen, Adsorptionsfilme

Geiduschek, P. und P. Doty, Eine oberflächenchemische Untersuchung einer Hapten-Antikörper-Reaktion: Die Reaktion des Wassermann-Antikörpers. (J. Am. Chem. Soc. 74, 3110, 1952). (6 S.)

Das Hapten-Antikörpersystem, in welchem der menschliche Wassermann-Antikörper und Cardiolipin als Hapten miteinander reagieren, wird untersucht, indem das Verhalten von monomolekularen Cardiolipinfilmen auf einer wäßrigen Lösung des Antikörpers beobachtet wird. Die notwendigen Milieubedingungen wie pH , Oberflächendruck, Ionenstärke und Substratkonzentration werden angegeben und diskutiert. Die Ergebnisse zeigen hauptsächlich, daß reines Cardiolipin nicht mit dem Antikörper reagiert, sondern daß nur Mischfilme, in denen Cardiolipin mit Cholesterin oder Lecithin zusammen vorliegt, eine spezifische Wassermann-Reaktion ergeben. Die Möglichkeit, daß auch andere polare Moleküle mit Cardiolipin gemischt ebenfalls zu einer „Wassermann-Reaktion“ führen, wird kurz besprochen.

W. Stamm (Frankfurt/M.)

VI. Hochpolymere Stoffe

a) Holz, Zellulose (stoffkundlich)

Mandelkern, L. und P. J. Flory-Ithaca, N. Y., Molekulardimensionen von Zellulosestriern. (J. Am. Chem. Soc. 74, 2517, 1952). (5 $\frac{1}{4}$ S.)

Der Abstand der Kettenenden von Zellulosetributyrat und -tricaprylat wurde aus Messungen der intrinsic viscosity in drei verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt. Danach ist die Ausdehnung dieser beiden Ester etwa zwei- bis dreimal größer, als er bei freier Drehbarkeit um die Ätherbrücken sein würde. Die Moleküle sind also nicht sehr gestreckt. Für die intrinsic viscosity wurde die früher gefundene Beziehung $[\eta] = KM^{1/2}$ bestätigt. *K* ist temperaturabhängig und nimmt für das Tributyrat stark mit steigender Temperatur ab.

H. Corte (Mannheim)

Jayme, G. und U. Schenck-Darmstadt, Einfluß des Hemizellulosegehaltes und der Reaktionsfähigkeit von Zellstoffen auf ihr Verhalten bei der Acetylierung. (Melliand Textilber. 31, 153, 1950). (4 S.)

In neuerer Zeit werden anstelle von Baumwoll-Linters immer mehr Zellstoffe als Ausgangsmaterial für Zellulose-Acetate eingesetzt. Baumwoll-Linters ergibt praktisch vollkommen lösliche Acetate, Zellstoffe dagegen, obgleich sie oft eine gleich gute Reaktionsfähigkeit besitzen, ergeben mehr oder weniger unlösliche Acetate. Durch Trübungsmessungen mit dem Pulfrich-Photometer und Bestimmung des unlöslichen Rückstandes erhielten die Verfasser folgende Reihenfolge der Faserstoffe für die Acetylierbarkeit in abnehmender Güte: Baumwoll-Linters, Salpetersäurezellstoffe, heißveredelte Fichtenzellstoffe, vorhydrolysierte Buchen- und Schilfsulfatzellstoffe, Kunstseidelaubholz-Sulfitzellstoffe, Kunstseidenfichten-Sulfitzellstoffe, Kiefersulfatzellstoffe. — Sulfat- und kaltveredelte Zellstoffe sind reaktionsträge und lassen sich nur nach einer Vorbehandlung mit Eisessig bei 90° zu klaren Lösungen acetylieren. Zellstoffe mit einem α -Zellulosegehalt unter 94% ergeben gelbbraune bis braune Azetatlösungen. Die hellsten Lösungen zeigten Linters und Salpetersäure-Zellstoff. Gewöhnliche Kunstseiden-Laubholz-Sulfitzellstoffe liefern infolge ihres hohen Hemizellulosegehaltes trübe Acetatlösungen mit einem relativ niedrigen unlöslichen Rückstand (1 — 2%), im Gegensatz dazu sind die Trübungen bei gewöhnlichen Kunstseiden-Fichtensulfitzellstoffen etwa nur halb so groß, aber die unlöslichen Rückstände mit 10 — 24% erheblich größer. — Durch Bestimmung von Trübung und Rückstand bei Acetylierungen mit und ohne Vorbehandlung mit Eisessig läßt sich feststellen, ob Trübungen der anfallenden Acetatlösungen auf mangelnde Reaktionsfähigkeit oder zu hohen Hemizellulosegehalt des betreffenden Ausgangszellstoffes zurückzuführen sind.

D. Teves (Kelheim)

Stawitz, J., Kolloidchemische Eigenschaften der wasserlöslichen Methylzellulosen. (Melliand Textilber. 33, 620, 1952). (3 $\frac{1}{2}$ S.)

In dem vorliegenden ersten Teil der Arbeit wird die Abhängigkeit der Viskosität von wäßrigen Methylzelluloselösungen von der Schubspannung und der Konzentration behandelt. Diese Lösungen zeigen ausgeprägte Strukturviskosität und zwar bei hohen Polymerisationsgraden und Konzentrationen sowie bei höheren Temperaturen stärker als bei niedrigen. Die Lösungen zeigen Fließelastizität, d. h. die Fähigkeit, nach Aufhebung des Schubes zurückzufedern, jedoch wird keine Plastizität beobachtet. Die Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität entspricht derjenigen anderer hochpolymerer Substanzen. Insbesondere wird die Gleichung von Heß-Philippoff gut erfüllt, ebenso die Staudinger'sche Viskositätsformel, wobei sich ein K_m -Wert von $11 \cdot 10^{-4}$ ergibt. Die Polymerisationsgrade technischer Methylzellulosen liegen im Bereich von 200 bis 600.

H. Corte (Mannheim)

Husemann, E. und Consbruch, U.-Freiburg i.Br. Über die Zelluloseformel von Pacsu. (Makromolekulare Chem. 5, 179, 1950). (4 S.)

Bei der Oxydation von hydrolytisch abgebauten Zellulosen mittels Kaliumpermanganat in saurer Lösung fanden Pacsu und Mitarbeiter, daß der $KMnO_4$ -Verbrauch der Präparate mit fortschreitendem Abbau sank. Pacsu schloß daraus, da nach seiner Meinung der Verbrauch an Oxydations-Äquivalenten ein Maß für reduzierende Endgruppen ist, daß beim hydrolytischen Abbau keine normalen glukosidischen Bindungen gelöst würden sondern irgendwelche anderen Brückenbindun-

gen. (Halbacetalbindungen). — Nach diesen Interpretierungen stellte er eine neue Zelluloseformel auf mit stark verzweigten Makromolekülen. Verfasser vorliegender Arbeit haben seine Versuche nachgemacht und festgestellt, daß die von Pacsu aufgestellte Zelluloseformel jeglicher Grundlage entbehrt, da der KMnO_4 -Verbrauch nicht äquivalent den reduzierenden Endgruppen ist, sondern nur die Verunreinigungen der jeweiligen Präparate erfaßt.

D. Teves (Kelheim)

Pals, D. T. F. und J. J. Hermans-Groningen, Natriumsalze von Pektin und von Carboxymethylzellulose in wäßrigem Natriumchlorid. I. und II. (Rec. Trav. Chim. 71, 433, 458, 1952). (34 $\frac{1}{4}$ S.)

I. Viskosität. Für die Molekulargewichtsbestimmung von hochmolekularen Stoffen aus Viskositätsmessungen hat man die spezifische Viskosität η_{sp} bei verschiedenen Konzentrationen zu messen und η_{sp}/c auf $c = 0$ zu extrapolieren. Diese Extrapolation ist bei unpolaren Hochpolymeren ohne weiteres möglich. Bei Lösungen von Polyelektrolyten in wäßrigen Salzlösungen hingegen tritt bei einer Konzentration c des Polymeren, bei der die Äquivalentkonzentration von der Größe derjenigen des gelösten Salzes ist, ein Maximum auf, welches die Extrapolation auf $c = 0$ sehr erschwert. Erhöht man jedoch die Salzkonzentration x bei steigender Verdünnung des Polymeren so, daß die gesamte ionale Konzentration x_0 konstant bleibt, dann erhält man für η_{sp}/c gegen c eine Gerade, die, auf $c = 0$ extrapoliert, einen von x_0 abhängigen Wert für $[\eta]$, die intrinsische Viskosität, liefert. Die $[\eta]$ -Werte werden für verschiedene x_0 ermittelt; sie ergeben, gegen $x_0^{-1/2}$ aufgetragen, nahezu eine Gerade, die auf $x_0 = 0$ extrapoliert werden kann. Die Steigung der Geraden ist proportional zur Ladung des polymeren Ions. Aus ihr läßt sich die Moleküllänge errechnen. — Die Anwendung des Verfahrens wird am Beispiel eines Pektins und dreier Carboxymethylzellulosen, gelöst in NaCl-Lösungen, beschrieben. Sie setzt genaue Viskositätsmessungen voraus. Die Meßmethode und die theoretischen Ableitungen werden angegeben und die Ergebnisse für die Molekülgestalt in verschiedenen konzentrierten Salzlösungen diskutiert.

II. Osmotische Drucke. Durch Extrapolation des reduzierten osmotischen Druckes π/c auf $c = 0$ wurden in üblicher Weise die Molekulargewichte der oben genannten vier Substanzen ermittelt. Die Steigung der π/c - c -Kurven hängt von der Salzkonzentration des Lösungsmittels ab. Die experimentellen Befunde werden nach der Theorie des Donnan-Gleichgewichtes diskutiert.

H. Corte (Mannheim)

Bozza, G. und P. Colombo-Mailand, Italien, Beseitigung von Gerüchen einer Sulfat-Zellstoff-Fabrik. (La Chimica e L'Industria, 31, 233, 1949.). (9 S.)

Bekanntlich treten in der Nähe von Sulfat-Zellstoff-Fabriken häufig sehr starke Geruchsbelästigungen auf, die besonders in dicht besiedelten Wohngebieten als sehr störend empfunden werden. Anhand von Literaturzitate besprechen Verfasser einleitend die chemische Konstitution der übelriechenden Substanzen (in der Hauptsache sind es Mercaptane) und die verschiedenen Verfahren zu ihrer Beseitigung (Adsorption an Weißlaug und Metallverbindungen, Oxydation, usw.). In einer Tabelle sind die betreffenden Substanzen, ihr Geruch und die Konzentration, bei der dieser Geruch wahrgenommen wird, zusammengestellt. Bei Methylmercaptan beträgt diese Grenzkonzentration z. B. 4 mg/m³. — Sodann werden die Verhältnisse bei der

Sulfat-Zellstoff-Fabrik Vita Mayer u. Co. in der Nähe von Busto Arsizio, Oberitalien, besprochen, u. a. die Intensität der Geruchsbelästigungen, die in den einzelnen Gegenden um die Fabrik bei den verschiedenen Windverhältnissen auftreten. Analysen von Abgasen, Ablaugen und Abwässern, die anfallenden Mengen an übelriechenden Substanzen und die getroffenen bzw. geplanten Vorrichtungen zu ihrer Beseitigung (Einleiten aller brennbaren Gase in die Kesselfeuerung, Spezialverdampfer für die Schwarzlaugen, hohe Schornsteine, elektrostatische Entstäubung der Rauchgase, Oxydation aller übelriechenden Flüssigkeiten mit den Chlor und Hypochlorit enthaltenden Abwässern der Bleicherei) werden mitgeteilt.

D. Teves (Kelheim)

d) Elastomere und Weichmacher

Maron, S. H. und C. Moore-Cleveland, Ohio, Morphologische Änderungen in gelierten synthetischen Latizes. (J. Coll. Scie. 7, 94, 1952). (8 $\frac{1}{3}$ S.)

Synthetische Latizes lassen sich konzentrieren, indem man sie durch Elektrolytzusatz in kontrollierbarer Weise geliert, dann kühlt und filtriert. Dabei erhält man Gele von sehr guter bis sehr schlechter Filtrierbarkeit. Zur Aufklärung der Ursache für diese Verschiedenheit wurde der Geliervorgang mikrophotographisch verfolgt. Es stellte sich heraus, daß die Latizes bei Elektrolytzusatz zu sphärischen Agglomeraten koagulierten, die sich um so leichter vom Serum abtrennen lassen, je gleichmäßiger sie in ihrer Größe sind. Die Agglomerate sind nur bei tieferen Temperaturen beständig und fließen zu einer nicht filtrierbaren Masse zusammen, wenn die Temperatur einen kritischen Wert überschreitet.

H. Corte (Mannheim)

e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe, Weichmacher

Walling, Ch. und J. A. Davison-Passaic, N. J., Mischpolymerisation. XVIII. Die Reaktionsfähigkeit von Butadien bei der Emulsionsmischpolymerisation bei 5°. (J. Amer. Chem. Soc. 73, 5736, 1951). (2 S.)

Verff. untersuchten die Mischpolymerisation von Butadien mit verschiedenen Monomeren bei 5° nach der üblichen GR-S-Rezeptur und ermittelten die Reaktionsgeschwindigkeitsverhältnisse r_1 und r_2 der einzelnen Monomerenpaare. Bei Butadien und der folgenden 2. Komponente wurde als r_1 - bzw. r_2 -Wert erhalten: für Methacrylsäuremethylester 0,53 $\pm$ 0,05 bzw. 0,06 $\pm$ 0,03; für Acrylsäuremethylester 0,76 $\pm$ 0,04 bzw. 0,05 $\pm$ 0,02; für Acrylsäurebutylester 0,99 $\pm$ 0,07 bzw. 0,08 $\pm$ 0,02; für Methacrylnitril 0,36 $\pm$ 0,07 bzw. 0,04 $\pm$ 0,04 und für Vinylidenchlorid 1,9 $\pm$ 0,2 bzw. < 0,05. Butadien und Acrylsäureester tendieren zu alternierender Mischpolymerisation. Aus einem Vergleich dieser Werte mit den entsprechenden bei Styrol geht hervor, daß Butadien ein besserer Elektronendonator sein muß als Styrol, und daß Butadien und Styrol sich in ihrer Reaktionsfähigkeit sehr ähnlich sein müssen. Daher dient Styrol als Modellsubstanz für Butadien bei Polymerisationen in der Ölphase, wo die Polymerisation des Butadiens unzweckmäßig langsam verläuft.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Johnson, D. H. und A. V. Tobolsky-Princeton Mono- und Biradikal-Kettenpolymerisation von Styrol. (J. Amer. Chem. Soc. 74, 938, 1952). (6 S.)

Für Mono- und Biradikal-Kettenpolymerisation werden Beziehungen aufgestellt, die eine Aussage über die

Kettenabbruchreaktion sowie die Kettenübertragung durch den Katalysator ermöglichen. Die Prüfung dieser Beziehungen erfolgt an der Blockpolymerisation von Styrol mit verschiedenen Katalysatoren, an der thermischen und der Lichtpolymerisation. Während die Kettenübertragungskonstante für Azo-i-buttersäuredinitril (ABN) gleich Null ist, beträgt sie für Benzoylperoxyd (BP) 0,048, für Cumolhydroperoxyd 0,063 und für tert.-Butylhydroperoxyd 0,035. Der Wirkungsgrad von ABN und BP wird mit 1 angegeben bei der durch Versuche anderer Autoren gestützten Annahme, daß die Konstante für Kettenabbruch durch Disproportionierung gleich 0 ist. — Der Verlauf der Lichtpolymerisation sowie der Vergleich des osmotischen mit dem viskosimetrischen Molgewicht der Lichtpolymerisate sprechen auch hier für nur einseitiges Wachstum der Ketten.
W. Trautvetter (Troisdorf)

Brubaker, M. M., D. D. Coffman und H. H. Hoehn-Wilmington, Del., **Synthese und Eigenschaften von Äthylen-Kohlenoxyd-Mischpolymerisaten. Eine neue Klasse von Polyketonen.** (J. Amer. Chem. Soc. **74**, 1509, 1952). (5½ S.)

Verff. untersuchten den Einfluß des Druckes, der Monomerenzusammensetzung, der Temperatur und des Lösungsmittels bei der radikalischen Polymerisation von Äthylen mit Kohlenoxyd bei 135° in Gegenwart von Di-tert.-butylperoxyd als Katalysator. Dabei entstehen flüssige bis mikrokristalline hochmolekulare lineare Polyketone, deren Struktur durch Ultrarotanalyse bewiesen wurde. Ohne Kettenspaltung werden aus den Polyketonen bei Hydrierung Polyalkohole und durch Reaktion mit Hydroxylamin bzw. mit HCN die entsprechenden Oxime bzw. Cyanhydrine erhalten. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstehen Polymethylendicarbonsäuren von der Glutarsäure bis zur Sebacin-säure.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Arnett, L. M. und J. H. Peterson-Wilmington, Delaware, **Polymerisation von Vinylverbindungen mit radioaktivem aliphatischem Azobisnitril als Initiator.** (J. Am. Chem. Soc. **74**, 2031, 1952). (2 S.)

Es werden einige Vinylmonomere mit α, α' -Azobisisobuttersäurenitril (ABN), welches das radioaktive C^{14} in der CN-Gruppe enthält, polymerisiert. Aus der bekannten Zersetzungsgeschwindigkeit des ABN einerseits und dem gemessenen Gehalt des Polymeren an C^{14} andererseits wird der Wirkungsgrad der ABN-Radikale berechnet. Ergebnisse in %: Methylmethacrylat 52—63, Styrol 66—83, Acrylnitril 100, Vinylacetat 68—83, Vinylchlorid 70—77. Mit kleinerer Konzentration des Monomeren ergeben sich die geringeren Werte.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Jordan, D. O. und A. R. Mathieson-Nottingham, **Die Kinetik katalytischer Polymerisationen. I. Die durch Aluminiumchlorid katalysierte Polymerisation von Styrol in Tetrachlorkohlenstofflösung. II. Der Mechanismus der durch Aluminiumchlorid katalysierten Styrolpolymerisation.** (J. Chem. Soc. **1952**, 611 und 621). (15 S.)

Verff. untersuchten die Polymerisation von Styrol in Tetrachlorkohlenstofflösung mit Aluminiumchlorid als Katalysator bei 0° und 25° zur Aufklärung der Kinetik dieser Reaktion. Es wurde gefunden, daß diese Polymerisation eine Reaktion zweiter Ordnung darstellt und daß die Anfangsgeschwindigkeit proportional zum Produkt aus den Anfangskonzentrationen des Styrols und des Katalysators ist. Diese Beziehung gilt bis zu hohen Polymerisationsgraden, obwohl sich die Geschwindigkeitskonstante mit den Polymerisationsbedin-

gungen ändert. Die Polymerisationsgeschwindigkeitskonstante beträgt bei 0° $1,40 \cdot 10^{-2}$ bzw. bei 25° $1,68 \cdot 10^{-2}$ l. Mol⁻¹ Sek.⁻¹ (bei schärfster Trocknung $3,3 \cdot 10^{-2}$). Für die Aktivierungsenergie ergibt sich der niedrige Wert von 1200 cal/Mol. Im Mittel startet 1 Molekül $AlCl_3$ nur eine polymere Kette; der Katalysator wird bei der Reaktion verbraucht. Wasser ist kein Mischkatalysator bei diesem System; in sehr geringen Konzentrationen bewirkt es wie Methanol eine kleine Abnahme der Geschwindigkeit. Auch andere Mischkatalysatoren scheinen nicht erforderlich zu sein. Das Molekulargewicht M der Polymeren liegt zwischen 700 und 1800. Im Mittel weist jede 4. Kette eine olefinische Doppelbindung auf. Empirisch wurde die Beziehung: Viskositätszahl $[\eta] = 0,0115 + 1,81 \cdot 10^{-5} M$ abgeleitet. Auf Grund der Befunde wird die Kinetik der einzelnen Reaktionsstufen erörtert und ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, der mit der Annahme einer Polarisierung der Doppelbindung des Monomeren durch den elektrophilen Katalysator (nach Price) übereinstimmt und der eine Deutung dafür gibt, daß der Katalysator nicht in einer aktiven Form regeneriert sondern eingebaut wird, und daß die meisten Makromoleküle keine olefinische Doppelbindung (wegen einer Reaktion mit HCl) enthalten. Die wenigen Doppelbindungen werden dadurch erklärt, daß zufällig keine Rekombination des HCl mit dem Polymeren nach der Abbruchreaktion eintrat.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Smith, F., M. Stacey, J. C. Tatlow, J. K. Dawson und B. R. J. Thomas-Birmingham, **Organische Fluoride. X. Die Bildung fluorhaltiger Öle und Harze durch Polymerisation von fluorhaltigen Kohlenwasserstoffen mit Fluor.** (J. Appl. Chem. **2**, 97, 1952). (8½ S.)

Verff. untersuchten die Reaktion von Fluor mit fluorhaltigen Kohlenwasserstoffen, wie Benzotrifluorid oder Perfluorbutadien. Die Fluorierung wird in 3 Stufen durchgeführt. Die erhaltenen flüssigen Produkte sind klar, wasserhell, äußerst stabil und eignen sich als Spezial-Schmiermittel. Für diese „Polymerisations“-Reaktion wird ein Radikalmechanismus erörtert. Der Benzolring verhält sich gegenüber Fluor als Cyklohexatrien und zeigt nicht die typischen aromatischen Substitutionsreaktionen.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Stone, M. C., J. J. Lamb und F. W. Reinhart, **Die Eigenschaften des Poly- α -Chloracrylsäuremethylesters.** (Plastics, Juni 1952, 109). (7 S.)

Es werden die Ergebnisse einer umfassenden vergleichenden Untersuchung von Poly-Methacrylsäuremethylester (Plexiglas) und Poly- α -Chloracrylsäuremethylester (PMCA), die durch das National Bureau of Standard vorgenommen wurde, mitgeteilt. Die Untersuchungen erstrecken sich auf die mechanischen, thermischen und optischen Eigenschaften, auf das Verhalten gegenüber zahlreichen Chemikalien, die Bewitterungsbeständigkeit, Wasseraufnahme u. a. Bemerkenswert bessere Werte liefert das PMCA in Zug- und Biegefestigkeit, in Härte und in Wärmefestigkeit. Schlechtere Werte als Plexiglas ergeben die Bewitterungsversuche. Gegenüber organischen Lösemitteln zeigt PMCA eine geringere Löslichkeit. In den übrigen Eigenschaften verhalten sich die beiden Kunststoffe ähnlich.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Heitzmann, F.-Mannheim, **Die Isolierstoffe elektrischer Kabel und Leitungen unter besonderer Berücksichtigung von Polystyrolschaumstoff.** (Kunststoffe **42**, 29, 1952). (5 S.)

Isolierstoffe aus Naturprodukten und aus Kunststoffen werden kurz besprochen und die für die Herstellung von Kabeln wesentlichen Eigenschaftswerte wiedergegeben. Dem Polystyrolschaumstoff, aus dem jetzt auch Bänder hergestellt werden können, wird auf Grund seiner guten Eigenschaften eine große Bedeutung für die Kabelisolierung zugemessen.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Rosenberg, A.-Marl, Kreis Recklinghausen, **Stabilisatoren für Polyvinylchlorid**. (Kunststoffe 42, 41, 1952). (3 S.)

Besprechung der Stabilisortypen für Polyvinylchlorid, der wesentlichen Voraussetzungen für ihre Wirksamkeit, der Prüfung, der Beurteilung in Verbindung mit deutschen Polyvinylchloridtypen und der Entwicklung neuer Stabilisatoren.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Beck, G.-Wuppertal-Elberfeld, **Verarbeitung von PVC-Pasten. — Untersuchungen über die Gelatinierfähigkeit und die Flüchtigkeit verschiedener Weichmacher**. (Kunststoffe 42, 37, 1952). (3½ S.)

Verf. untersucht die Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften weichgemachter Polyvinylchloridfilme von der Art der verwendeten Weichmacher, von der Gelatinierungstemperatur und -zeit, der Mitverwendung von wässrigen Butadien-Akrylnitril-Mischpolymerisatdispersionen und von Cyclohexanon als Lösungsvermittler. Daraus werden die bei der Kunstlederverarbeitung von PVC-Pasten optimalen Bedingungen ermittelt. Abschließend sind die im Temperaturbereich von 160–190° im Film experimentell bestimmten Verluste verschiedener Weichmacher angegeben.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Breitenbach, J. W.-Wien, **Die Übertragungsreaktion bei der Radikalkettenpolymerisation**. (Makromolek. Chem. 8, 147, 1952). (8½ S.)

Die Rolle, welche die Übertragungsreaktion bei einigen polymerisierenden Systemen spielt, wurde quantitativ (am Beginn der Polymerisation) untersucht. Verf. zeigt, daß die Übertragungskonstante C aus der Abhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades von der Konzentration des Kettenüberträgers berechnet werden kann, und ermittelt die Größe von C für einige Monomere, Katalysatoren, Lösungsmittel und typische Kettenüberträger. Die Übertragungswirkung des Styrols ist sehr gering (nach Mayo und Mitarb., J. Amer. Chem. Soc. 73, 1691, 1951, $C = \text{ca. } 6 \cdot 10^{-5}$), bei Methacrylsäuremethylester ähnlich der des Styrols, bei Vinylchlorid wesentlich größer ($C = 6,25 \cdot 10^{-4}$ bei 30°, $1,35 \cdot 10^{-3}$ bei 50° bzw. $2,38 \cdot 10^{-3}$ bei 70°) und entspricht etwa der des N-Vinylpyrrolidons. Bei der Styrolpolymerisation wurde für o-Brombenzoylperoxyd ein C -Wert von 1,0 bei 50° und für Benzoylperoxyd der Wert von ca. 0,13 bei 50–80° gefunden. Die Übertragungskonstanten betragen für Chlorbenzol $6 \cdot 10^{-5}$ (100°), für m-Dichlorbenzol $2 \cdot 10^{-5}$ (100°), für Tetrachlorkohlenstoff 0,03 (140°) bzw. für Tetrabromkohlenstoff 1,8 (70°), jeweils bei der Styrolpolymerisation. Bei starker Übertragungswirkung kann die Aktivierungsenergie der Übertragungsreaktion sogar kleiner werden als die Wachstumsreaktion.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

f) Besondere Eigenschaften von hochpolymeren Stoffen

Kirkwood, J. G. und R. A. Brown-New Haven und Bethesda, **Diffusions-Konvektion. Eine neue Methode zur Fraktionierung von Makromolekülen**. (J. Am. Chem. Soc. 74, 1056, 1952). (1½ S.)

Die hier beschriebene Trennmethode für Makromoleküle beruht auf dem Prinzip des Clusius'schen Trennrohres. Der horizontale Dichtegradient, durch den die Konvektion in vertikaler Richtung verursacht wird, wird jedoch nicht durch ein Temperaturgefälle erzeugt, sondern durch Diffusion eines niedermolekularen Salzes in horizontaler Richtung durch die hochmolekulare Lösung, wobei zwischen beiden allerdings irgendeine thermodynamische Wechselwirkung auftreten muß. Der im wesentlichen aus Vorratsbehältern und semipermeablen Wänden bestehende Apparat wurde für Vorversuche mit Serum-Albumin benutzt.

H. Corte (Mannheim)

Cragg, L. H., T. E. Dumitru und J. E. Simkins-Hamilton, Ont. (Kanada) **Intrinsic Viscosities von Polystyrol-Fractionen in verschiedenen Lösungsmitteln. Eine Prüfung der Flory-Foxschen Theorie**. (J. Am. Chem. Soc. 74, 1977, 1952). (2½ S.)

Für die Werte der intrinsic viscosity in verschiedenen Lösungsmitteln haben Flory und Fox eine Theorie entwickelt (z. B. J. Am. Chem. Soc. 73, 1904, 1951), die zu folgenden Beziehungen führt: $[\eta] = KM^{1/2} \cdot \alpha^3$ und $\alpha^5 - \alpha^3 = 2\Psi_1 C_m(1 - \Theta/T) M^{1/2}$. Dabei ist K vom Lösungsmittel und Molekulargewicht M unabhängig, während Ψ_1 , C_m und Θ vom Lösungsmittel abhängen. Durch systematische Messungen an 7 Polystyrolfraktionen ($M = 9,45 \cdot 10^4$ bis $1,11 \cdot 10^6$) in 13 verschiedenen Lösungsmitteln bei verschiedenen Temperaturen zwischen 25 und 65°C wurden diese Beziehungen experimentell geprüft, wobei eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung festgestellt wurde.

H. Corte (Mannheim)

Trementozzi, A., R. F. Steiner und P. Doty-Cambridge, Mass., **Assoziation von Polystyrol in unpolaren Lösungsmitteln**. (J. Am. Chem. Soc. 74, 2070, 1952). (3 S.)

Emulsionspolymerisierte Polystyrole zeigen gelegentlich in unpolaren Lösungsmitteln (Toluol) ein wesentlich höheres Molekulargewicht als in polaren (Dioxan). Dies rührt von Assoziationen her, die auf die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zurückgeführt werden. Die Ausbildung von Wasserstoffbrücken wird durch geringe Mengen hydroxylhaltiger Substanzen ermöglicht, z. B. wenn mit H_2O_2 -Fe⁺⁺ polymerisiert wird. Gestützt wird diese Auffassung dadurch, daß nach Zusatz geringer Mengen solcher Substanzen, die als Protonen-Akzeptoren bekannt sind (z. B. Dioxan oder Dimethylazetamid), zur Toluol-Lösung das Molekulargewicht auf den in Dioxan gemessenen Wert sinkt.

H. Corte (Mannheim)

Meyerhoff, G. und G. V. Schulz-Mainz, **Molekulargewichtsbestimmungen an Polymethacrylsäureestern mittels Sedimentation in der Ultrazentrifuge und Diffusion**. (Makromol. Chemie 7, 294, 1952). (25¾ S.)

Von neun fraktionierten Präparaten von Polymethacrylsäuremethylester (PME) wurden die Molekulargewichte aus Sedimentations- und Diffusionsmessungen bestimmt. Sie lagen in einem Bereich von $7,7 \cdot 10^4$ bis $7,4 \cdot 10^5$. In diesem Bereich wird der Zusammenhang mit der Viskositätszahl $Z\eta$ durch die Beziehung $Z\eta = KM^\alpha$ gegeben. Die Werte für K und α variieren mit dem Lösungsmittel. In der Reihenfolge Chloroform, Benzol, Aceton ergeben sich für $K \cdot 10^6$ die Werte 4,85; 8,35; 3,90; für α die Werte 0,80; 0,73; 0,76. Der Vergleich mit Molekulargewichtsdaten aus Messungen des osmotischen Druckes und der Lichtstreuung ergab gute Übereinstimmung, wenn die unterschiedliche Mittelwertbildung berücksichtigt wurde. Aus den Viskositätsmessungen ergab sich kein Anhaltspunkt für die Annahme von Verzweigungen im PME-Molekül.

H. Corte (Mannheim)

Wiloth, F.-Freiburg i. Br., **Über den Einfluß der chemischen Konstitution auf die Molekülgestalt bei Polyestern.** (Makromolek. Chem. 8, 111, 1952) (12³/₄ S.)

Die Frage, ob in gleichen Lösungsmitteln substituierte Fadenmoleküle eine gestrecktere Gestalt aufweisen als entsprechende nichtsubstituierte Fadenmoleküle gleicher Hauptkettenlänge (der Theorie von W. Kuhn und H. Kuhn entsprechend), wurde an unverzweigten nichtsubstituierten (aus Sebazinsäure und Hexandiol) und substituierten Polyestern (aus α, α' -Dibutylsebazinsäure und Hexandiol) mit Hilfe von Fällungstitrations- und der Beziehung zwischen Viscositätszahl und Polymerisationsgrad untersucht. Das statistische Faden element wurde auf Grund der Theorien von W. und H. Kuhn und von Debye und Bueche nach einem einfachen Verfahren berechnet. Zusammenfassend wurde gefunden, daß nichtsubstituierte Polyester stärker geknäuel sind als substituierte Polyester. Der Befund, daß das statistische Fadenelement mit zunehmender Molekülgröße der Polyester wächst, wird auf Grund von Orientierungseffekten gedeutet, da die andere Möglichkeit einer Erklärung, das Vorliegen von Verzweigungen, auf Grund der Versuchsergebnisse ausgeschlossen werden muß.

R. Schäff (Frankfurt/M.)

Schmidt, P.-Marl, Krs. Recklinghausen, **Die Bestimmung der Gelierfähigkeit von Polyvinylchlorid im Temperaturbereich von 100–160° C mittels des Brabender-Plastographen.** (Kunststoffe 42, 142, 1952). (7 S.)

Der beim Kneten von PVC-Weichmachergemisch im Brabender-Plastographen bei erhöhter Temperatur auftretende Verformungswiderstand in mkg (vom Verf. als „Gelierarbeit“ bezeichnet) und seine Abhängigkeit von Knetdauer und Temperatur für eine Reihe verschiedener Weichmacher wird mitgeteilt. Der wirksamste Weichmacher ist derjenige, der im Brabender-Plastograph die höchste „Gelierarbeit“ verlangt. Die Werte der Reißfestigkeit des gelierten Materials gehen offenbar symbat mit denen der „Gelierarbeit“. Die Abhängigkeit der „Gelierarbeit“ von K-Wert und Stabilität des PVC wird besprochen.

W. Trautvetter (Troisdorf)

Newing, M. J., **Die Oberflächeneigenschaften polarer Silikone.** (Transact. Far. Soc. 46, 755, 1950). (7³/₄ S.)

Bei einer Anzahl neuer polarer Silikone, die allerdings nicht rein den Konstitutionsformeln entsprechend getrennt werden konnten, wurde durch in bekannter Weise hergestellte Kraft-Zwischenschicht- und Potential-Zwischenschicht-Kurven gegenüber Wasser festgestellt, daß die Silikone bei niedrigem Druck flach auf der Wasseroberfläche liegen; bei einem Druck von 8 bis 10 Dyn cm⁻¹ heben sich die Siloxanketten aus dem Wasser heraus. Eine enge Lagerung bzw. Packung der Moleküle tritt auch bei einem Druck von 25 Dyn cm⁻¹ nicht ein, weil zwischen den Siloxanketten nur eine geringe seitliche Adhäsion besteht. Für die neuen Silikone wurden folgende drei Typen von Formeln festgelegt: $\text{CH}_3 \cdot [(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n \cdot \text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$; $\text{CH}_3 \cdot [(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n \cdot \text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$; $[\text{CH}_2\text{OH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n \cdot \text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$; n bedeutet bei diesen Formeln 6 oder 7. — Es wird auch untersucht, ob Silikone als gute Schmierstoffe für Metalloberflächen, insbesondere Stahl gelten können; auf Grund obiger Resultate kann die erörterte Orientierung der monomolekularen Lagen sich auf einer Metalloberfläche günstig auswirken; sicher sind aber polare Silikone nicht so wirksam bei der Milderung von sich berührenden oder reibenden Metallflächen wie die polaren Kohlenwasserstoffe.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Guggenheim, E. A. und M. L. McGlashan-Reading, **Die Bestimmung von Molekulargewichten hochmolekularer Stoffe aus Messungen des osmotischen Druckes.** (Trans. Faraday Soc. 48, 206, 1942). (4¹/₂ S.)

Die osmotische Molekulargewichtsbestimmung hochpolymerer Stoffe setzt eine Extrapolation des bei verschiedenen Konzentrationen gemessenen osmotischen Druckes auf die Konzentration null voraus. Wie die Extrapolation durchgeführt werden muß, ist keineswegs sichergestellt. Unter Annahme einer von Huggins angegebenen Formel (J. Physic. Chem. 46, 151, 1942) gelangt man zu einer linearen Extrapolation, wenn man von zwei Proben eines solchen Stoffes, die sich im Molekulargewicht unterscheiden, im gleichen Lösungsmittel die osmotischen Drucke π' und π'' bei den gleichen Volumenbrüchen φ des Gelösten bestimmt und die Auftragung gegen φ nach folgender Gleichung vornimmt:

$$(\pi' - \pi'') V_1 / RT = (1/r' - 1/r'') \varphi.$$

Hierbei ist V_1 das Molvolumen des Lösungsmittels, R und T haben die übliche Bedeutung. Die Steigung gestattet die Ermittlung eines r -Wertes, wenn der andere bekannt ist. r ist das Verhältnis des Molvolumens des Gelösten zu dem des Lösungsmittels und liefert zusammen mit einer Dichtemessung das Molekulargewicht. Die obige Beziehung wird an experimentellen Daten von Bawn, Freeman und Kamaliddin geprüft (Trans. Faraday Soc. 46, 862, 1950).

H. Corte (Mannheim)

Wagner, H. L. und F. A. Long-Ithaka, N. Y., **Eigenschaften eines amphoteren Kopolymerisats von Vinylpyridin und Acrylsäure.** (J. Phys. Coll. Chem. 55, 1512, 1951). (15 S.)

Das Acrylsäure-Vinylpyridin-Kopolymerisat zeigt im Gegensatz zu dem Methacrylsäure-Kopolymerisat, aus dem es durch Verseifen und anschließende Dialyse gegen HCl hergestellt wurde, amphoterer Verhalten. Die Titrationskurven der wässrigen Lösungen dieses Produktes wurden aufgenommen (Abszisse = Zusatz Säure bzw. Base, Ordinate = p_H). Durch Elektrolytzusatz werden die Kurven in charakteristischer Weise verändert: auf der sauren Seite erhöht, auf der basischen Seite erniedrigt. Die für den Säurecharakter der Carboxylgruppe bzw. den Basencharakter der Pyridin- gruppe charakteristischen p_K -Werte lassen sich nach einer neueren Theorie von Katchalsky und Gillis (Rec. trav. chim. 68, 879, 1949) interpretieren. Die Viskosität der basischen und der sauren Lösungen nimmt mit steigender Verdünnung stark zu. Elektrolytzusatz erniedrigt die Viskosität stark und flacht die η -c-Kurven ab. Lichtstreuungsmessungen ergaben für das Säurepolymerisat ein Molekulargewicht von 135 000 gegenüber dem des Esterpolymerisats von 220 000. Für den amphoteren Elektrolyten und den Ester wurde keine Unsymmetrie gefunden, für das Natriumsalz nur eine geringe ($I_{45}/I_{135} = 1,13$).

H. Corte (Mannheim)

Daoust, H. und M. Rinfret-Montreal, **Löslichkeit von Polymethacrylsäuremethylester und von Polyvinylacetat.** (J. Coll. Scie. 7, 11, 1952). (8¹/₂ S.)

Die Löslichkeit von Polymethacrylsäuremethylester (PME) und Polyvinylacetat (PVA) in verschiedenen Lösungsmitteln wurde untersucht. Zur Beurteilung der Löslichkeit dienten folgende Kriterien: 1. Die „intrinsic viscosity“ $[\eta]$, die nach der Gleichung $\eta_{sp}/c = [\eta] + ac$ in üblicher Weise extrapolatorisch gewonnen wurde: Je höher $[\eta]$, desto besser das Lösungsmittel. 2. Es wurde $a = k'[\eta]^2$ gesetzt und k' berechnet: Je niedriger k' , desto besser das Lösungsmittel. 3. Es wurde diejenige Menge eines Fällungsmittels (Methanol bzw. n-Heptan) ermittelt, die einer Lösung bestimmter Konzentration

bis zur beginnenden Trübung zugesetzt werden muß: Je größer diese Menge, desto besser das Lösungsmittel. Für beide Polymere wurden die gleichen 14 Lösungsmittel untersucht. Alle drei Kriterien stimmten in ihrer Aussage qualitativ überein. Als gute Lösungsmittel erwiesen sich z. B. Chloroform und s-Tetrachloräthan, als schlechtes z. B. Toluol. Im einzelnen ist die Reihenfolge in beiden Fällen verschieden. Aus der Messung der Brechungsinkremente in den verschiedenen Lösungsmitteln und Interpolation auf den Wert null wurden die Brechungsquotienten der Polymeren (für die D-Linie) ermittelt. Sie betragen 1,505 für PME und 1,47 für PVA.

H. Corte (Mannheim)

Jones, T. T.-Birmingham, **Die Schmelzviskosität einiger Phenol-Formaldehyd-(Novolak-)Harze**. (J. Appl. Chem. 2, 134, 1952). (16 S.)

Die Viskosität und die Dichte verschiedener geschmolzener Phenol-Formaldehydharze im Molekulargewichtsbereich von 400 bis 900 wurden bei verschiedenen Temperaturen zwischen 100 und 250° C gemessen. Die Aktivierungsenergie der Viskosität (aus deren Temperaturabhängigkeit ermittelt), fällt stark mit steigender Temperatur und erreicht bei hohen Temperaturen einen konstanten Wert. Dieser hängt linear mit dem Molekulargewicht zusammen. Bei niedrigen Temperaturen sind Molekülaggregate Träger der laminaren Strömung. Die Aggregate zerfallen mit steigender Temperatur durch Lösen von Wasserstoffbrücken, die Aktivierungsenergie fällt ab, und schließlich besteht der laminare Fluß in der Bewegung einzelner Moleküle, von deren Größe die Fließgeschwindigkeit außerordentlich stark abhängig ist.

H. Corte (Mannheim)

VIII. Faden- und Folienforschung

a) Allgemeines

Schauenstein, E.-Graz, **Ultraviolettabsorption von Seidenfibroin. I**. (Melliand Textilber. 33, 591, 1952). (6³/₄ S.)

Wendet man auf den Tyndall-Anteil der UV-Absorption ($2000 \text{ \AA} < \lambda < 4000 \text{ \AA}$) in 8%iger NaOH gelösten Seidenfibroins das Rayleighsche Gesetz an, so erhält man (ebenso wie bei Gelatinelösung) für den Exponenten n von λ den Wert 4. Dagegen hat n bei festem (filmförmigem) Seidenfibroin Werte zwischen 1 und 2, was für gröbere Teilchen spricht. Der echte (konsumptive) Anteil der Absorption rührt von peptidisch gebundenem Tyrosin her, so daß sich eine Möglichkeit für dessen quantitative Bestimmung ergibt. Eine eingehendere Diskussion des Absorptionspektrums unter Berücksichtigung seiner Abhängigkeit von Dissoziation und p_H sowie seiner Ähnlichkeit mit demjenigen des Glycyltyrosinanhydrids führt zu der Annahme, daß „Pseudoanhydridringe“ mit Keto- und Enolform vorliegen, die sich von den Abderhaldenschen Diketopiperazinen vor allem dadurch unterscheiden, daß sie durch Wasserstoffbrückenbindungen zustande kommen. Die physikalischen Eigenschaften der Seidenfibroinfilme sprechen dafür, daß beim Auflösen in Äthylendiaminkupfer kein starker Abbau eintritt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Sippel, A.-Freiburg i. Br., **Die Theorie der Photo-lyse von Textilfasern**. (Melliand Textilber. 33, 645, 1952). (5 S.)

Es werden die verschiedenen Vorstellungen über den photolytischen Abbau von Kunstfasern erörtert sowie drei hieraus sich ergebende mathematische Formulierungen des Zusammenhangs zwischen Reißfestigkeit und Polymerisationsgrad beim photolytischen Abbau.

Bestimmungen der Quantenausbeute bei Bestrahlung von Zelluloseacetatfilmen mit Licht der Wellenlänge 2537 ÅE ergeben einen nahe bei eins liegenden Wert und zeigen, daß sämtliche Hauptvalenzbindungen zwischen den Grundmolekülen fakultativ am photolytischen Abbau beteiligt sind. Hierdurch wird die Annahme einer Energieleitung zwischen lichtempfindlichen und lichtunempfindlichen derartigen Bindungen nahe gelegt, ferner die Annahme, daß derartige Bindungen nur einmal (innerhalb eines längeren Zeitraumes) absorptionsfähig seien. Letztere Annahme ist inzwischen durch den Verfasser (gemäß Kolloid-Z. 127, 79, 1952) durch eine näherliegende spezielle Annahme bezüglich der Energieleitung ersetzt worden (siehe dort Abb. 3). Es wird gezeigt, daß der vom Verfasser in Kolloid-Z. 113, 74, 1949, bestimmte Kristallitbrückenanteil als untere Grenze dieses Wertes zu betrachten ist.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Meskat, W.-Dormagen, **Rheologie und Verfahrenstechnik**. (Chemie-Ingenieur-Technik 24, 333, 1952). (6 S.)

Aus dem strukturviskosen und elastischen Verhalten technischer Lösungen Hochmolekularer bzw. aus der Fließkurve lassen sich einerseits Schlüsse ziehen auf Durchschnittspolymerisationsgrad und Molekulargewichtsverteilung, andererseits lassen sich insbesondere bei der Herstellung von Kunstfasern wichtige Schlüsse auf Besonderheiten des Rohstoffes, erforderliche Anpassung des Herstellungsverfahrens und Fabrikationsfehler ziehen. Diese Überlegungen sind insbesondere wichtig für die richtige Dimensionierung der Zuleitungs- und Verteilungsleitungen von Spinnlösungen bzw. die Aufrechterhaltung des Fasertiters. Bei bestimmten Radien der Rohre treten maximale Titterschwankungen in Abhängigkeit von Schwankungen der Länge des Rohres, seines Durchmessers und des Druckes auf. Die zur Aufrechterhaltung des Titers erforderliche Drehzahl einer Spinnpumpe war trotz gleicher Viskosität und Konzentration der Lösung für die Rohstoffe Linters und Zellstoff verschieden in erwarteter Abhängigkeit von der Fließkurve. Zwischen Strukturviskosität und Breite der Polymerisationsgradverteilung konnte ein eindeutiger Zusammenhang gefunden werden. Umgekehrt wirken sich mit steigender Schubspannung, also z. B. in Spinnpumpen, Unterschiede in der Einheitlichkeit des Polymerisationsgrades zunehmend in der Viskosität bzw. Förderleistung aus. Es können Streuungen von 30% und darüber auftreten. Die elastischen Eigenschaften der Lösungen sind von untergeordneter Bedeutung.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Ward, W. H.-Albany, California, **Die Molekulargröße von Proteinen verschiedener Wollarten, die in wässriger Harnstofflösung in Lösung gebracht worden sind**. (Text. Res. J. 22, 405, 1952). (11 S.)

Das Lösungsmittel enthielt im Liter 10 Mole Harnstoff, 0,5 Mole Merkaptan und 0,2 Mole Lithiumchlorid. Obwohl die untersuchten Wollsorten sehr verschiedenen geographischen Ursprungs und von verschiedener Feinheit waren, war das Verhalten in der Ultrazentrifuge und bei der Elektrophorese sehr gleichartig; d. h. die Sedimentationskonstanten, Diffusionskonstanten und Molgewichte (12000–18000) sind ziemlich gleich. Das Achsenverhältnis (Länge zu Dicke) ist etwa 35 bis 50:1. Die Molgewichte sind also (vielleicht infolge des hohen p_H -Wertes der Lösung) niedriger als die von Mercer und Olofsson erhaltenen (84000), aber etwas höher als diejenigen, die man erhält, wenn Wolle vollständig mit Natriumsulfid reduziert wird (9000) (Vgl. J. B. Speakmann, Melliand Textilber. 33, 823, 1952, sowie P. Alexander, Biochem. et Biophys. Acta 7, 547, 1951).

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Morehead, F. F.-Marcus Hook, Pennsylvania, **Das Objektiv des kontrastreichen Elektronenmikroskops (große Apertur) und Faserabklatschverfahren.** (Text. Res. J. 22, 379, 1952). ($5\frac{1}{2}$ S.)

Die von Hillier (J. Applied Phys. 22, 135, 1951) beschriebene spezielle Konstruktion des Elektronenmikroskops liefert kontrastreiche Bilder, wie am Beispiel von Fasern von Viskosereyon, Acetat, Naturseide und Wolle gezeigt wird. Es ist nicht nötig und daher zwecklos, die Abklatschbilder, die man unter Benutzung von Nitrozellulose oder Polystyrol gewonnen hat, noch mit Metall (schieb) zu bedampfen; dagegen sind stereoskopische Bilder vorteilhafter.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Faser- und Fadenzustand

Eyring, H., M. G. Alder, St. A. Rossmassler und C. J. Christensen- Univ. of Utah, **Erzwungene Vibrationen von Polyamid-Monofil.** (Text. Res. J. 22, 223, 1952). ($23\frac{1}{3}$ S.)

Auf Nylonfäden (Monofil) verschiedener chemischer Zusammensetzung (Nylon 66, Nylon 610 und Nylon 2-Me-66), die unter Spannung stehen, wird ein zusätzlicher sinusförmig modulierter Zug von variierbarer Frequenz ausgeübt und die jeweils zugehörige Spannungsänderung oscillographisch verfolgt. Es wird entweder ein Anwachsen der Energieaufnahme (nur im Bereich niedriger Frequenzen) mit fallender Frequenz festgestellt oder überhaupt Unabhängigkeit von der Frequenz. Die pro Zyklus aufgenommene Energie beträgt bei Fäden von 60–340 denier, deren konstanter Dehnungsanteil 2% und deren variabler (Amplitude) 1% beträgt, $0,8 \cdot 10^4$ bis $9 \cdot 10^4$ erg. Für jede Fadenart existiert eine charakteristische Anzahl Zyklen, von der ab die Energieaufnahme pro Zyklus erst konstant wird. Das Verhalten der Fäden kann durch Annahme zweier Relaxationszeiten gedeutet werden, für deren eine die Aktivierungsenergien 17,3 bis 21,4 kcal/Mol betragen, für die andere dagegen 15,9 bis 19,9 kcal/Mol. Der Logarithmus der Energieaufnahme pro Zyklus wächst etwa linear mit der reziproken absoluten Temperatur.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Welo, L. A., H. M. Ziifle und L. Loeb- New-Orleans, **Quellvermögen von Fasern in Wasser. Teil I: Messungen der Trocknungsgeschwindigkeit.** (Text. Res. J. 22, 254, 1952). ($7\frac{1}{2}$ S.)

Als rasch durchführbare, verhältnismäßig einfache und genügend exakte Methode zur Bestimmung des Quellvermögens (Quellzahl) wird die Messung der Trocknungsgeschwindigkeit wassergesättigter Fasern empfohlen; sie ist allerdings zeitraubend. Maßgebend für die Quellzahl ist die Änderung der Trocknungsgeschwindigkeit, die eintritt, sobald das nur locker gebundene Wasser verdunstet ist. Bei Nylon ist im Gegensatz zu andern Faserarten eine Längenänderung beim Quellungsvorgang zu berücksichtigen. Im allgemeinen besteht Übereinstimmung mit Methoden, die die Änderung der Querschnittsfläche bzw. des Volumens messen. Bei Baumwolle muß das Lumen berücksichtigt werden.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Mei Chio Chen, Taikyue Ree und H. Eyring-Salt Lake City-Utah, **Spannungsrelaxation und Schrumpfung in Fasern.** (Text. Res. J. 22, 416, 1952). (8 S.)

Bei Fasern aus Polyvinylidenchlorid (Saran) wurde das zeitliche Abklingen der Spannung bei konstantem Zug untersucht und zwar sowohl trocken wie naß im Temperaturbereich von 22–67° C. Ein dabei auftretender Gewichtsverlust konnte auf den Verlust von Weich-

macheranteilen zurückgeführt werden. Für die zeitliche Änderung von Spannung und Schrumpfung werden Gleichungen entwickelt und in genügender Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen befunden. Die zugehörigen Relaxationszeiten, Aktivierungsenergien und Aktivierungsentropien werden berechnet.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Hohls, H. W.-Celle, **Die technologischen Daten der Angorawolle und ihre jahreszeitlich bedingten Änderungen.** (Melliand Textilber. 31, 1, 1950). ($6\frac{1}{2}$ S.)

In der vorliegenden Arbeit werden 5 wichtige technologische Daten (Grannengehalt, Haardicke, Reißfestigkeit, Bruchdehnung und Wärmehaltungsvermögen) für die Angorawolle von 80 Tieren angegeben und festgestellt, inwieweit diese Eigenschaften von den einzelnen Versuchstieren abhängen und ob die dabei auftretenden Streuungen zur Zuchtauswahl ausreichen. Außerdem wird die Abhängigkeit der einzelnen Eigenschaften von den Jahreszeiten untersucht. Erhebliche Streuungen traten auf bei dem Grannengehalt, der Haardicke, der Reißfestigkeit und dem Wärmehaltungsvermögen der einzelnen Wollen und folgende Mittelwerte wurden dafür gefunden: 2,2%, 12,7 μ , 20 kg/mm² und 50–71%. Die Bruchdehnung beträgt im Mittel 38% und streut nur gering. Über die Vererbbarkeit der einzelnen Faktoren wird nichts ausgesagt, da die Nachkommen der gemessenen Tiere noch nicht zur Verfügung standen.

D. Teves (Kelheim)

Zahn, H.-Heidelberg, **Zur Existenz der Zwischenmembran in tierischen Haaren.** (Melliand Textilber. 31, 36, 1950) (3 S.)

Vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zum komplexen Aufbau der tierischen Fasern und befaßt sich im besonderen mit der Zwischenmembran einer Schicht, die sich zwischen der Schuppendecke (sich überlagernde Schuppencellen) und der Faserschicht (aus fibrillären Spindelzellen aufgebaut) befindet. Diese Zwischenmembran ist schon von verschiedenen Forschern mehrfach z. B. durch Abschaben von Wolleneinzelfasern, durch färbereische Differenzierung festgestellt oder mittels Chemikalien isoliert worden. Die durchgeführten Versuche zur chemischen Isolierung der Zwischenmembran werden beschrieben. — Durch Behandlung von Wolle mit Phenol bei 100° und anschließende Verdauung der gebildeten Phenolwolle mit Pankreatin bei 45° gelingt es Zwischenmembran und Schuppendecke freizulegen. Diese Zwischenmembran besitzt mindestens eine Dicke von 0,3 μ . Bei Menschenhaaren läßt sich die Zwischenmembran schon durch Einwirkung von Natronlauge bei 10, 40 oder 100° isolieren. Es wurden so bei verschiedenen Keratinfasern hautartige Präparate in einer Ausbeute von 4–8 Gew.% der Original-Haare isoliert. — Die Zwischenmembran hat größere Poren als die Schuppendecke, wodurch sie wahrscheinlich eine größere Permeabilität als die Schuppendecke besitzen dürfte.

D. Teves (Kelheim)

Czaja, A. Th.-Aachen, **Yucaanbau und Yuccafaser.** (Melliand Textilber. 31, 160, 1950). ($2\frac{1}{2}$ S.)

Vorliegende Arbeit befaßt sich mit Fragen des Yuccaanbaues, der Wirtschaftlichkeit und der Fasereigenschaften.

Die Yuccafaser ist eine Hartfaser und rangiert mit Jute und Sisal in einer Gruppe. Ihre Elementarfaser ist kurz (1,3–1,5 mm), ihre Trockenreißfestigkeit hoch bis zu 67 km. Sie übertrifft darin Jute (34 km) und Sisal und ist damit so fest wie Flachs (52 km) und Hanf (55 km). Sie wird verarbeitet zu Sackstoff, Teppichen und Tauern. Der Faserertrag hängt stark von der Art des Bodens

ab und läßt sich durch geeignete Düngung und katalytische Zusätze von Mangan, Bor, Zink steigern. Die Fasergewinnung erfolgt mechanisch oder chemisch durch Druck-Kochung mit Kalk aus frisch geernteten Blättern. Der Faserertrag des Einzelblattes liegt zwischen 0,5 und 2,5 g. Die Wirtschaftlichkeit beginnt bei einem jährlichen Ertrag von mindestens 50 Blättern pro Einzelpflanze und 1 g fertiger Faser pro Blatt bei einem Anbau von 10 000 Pflanzen pro Morgen.

D. Teves (Kelheim)

Schwertassek, K.-Reichenberg (Tschechoslowakei), **Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Mercerisation.** (Melliand Textilber. 31, 188, 1950). (4 S.)

In früheren Arbeiten beschäftigte sich der Verfasser mit der Jodsorption von Fasern und stellte dabei fest, daß diese Jodsorption ein Maß für den amorphen Anteil einer Faser ist. Dieser amorphe Bereich einer Faser wird bei der Mercerisation erhöht. Bei den sich daran anschließenden Nachbehandlungen wie Waschen, Trocknen, Färben, besonders in der Wärme, tritt dagegen wieder eine mehr oder minder starke Rekristallisation ein. Durch diesen Befund erklärt sich die Instabilität von mercerisierter Zellulose. Eine weitere Verminderung des amorphen Anteiles einer Faser tritt durch Herauslösen während der weiteren Nachbehandlung, z. B. mit Bleichlösungen, ein. — Die Quellbarkeit und das Anfärbevermögen einer Faser steigt mit ihrem amorphen Anteil, dessen Bestimmung mit Hilfe der Jodsorption möglich ist. Man kann daher mit dieser Methode den Mercerisierungs-Grad und evtl. Mercerisationsfehler messend feststellen.

D. Teves (Kelheim)

Zahn, H. **Veränderungen der Wolle durch chemische und thermische Einwirkungen.** (Melliand Textilber. 31, 481, 1950). (5³/₄ S.)

Verfasser untersuchte die Schädigung von Wolle durch Wasser, bzw. dessen Einwirkung auf Wolle bei verschiedenen Temperaturen und stellte fest, daß bereits in der Kälte gewisse Substanzen, Wollgelatine, aus der Wolle gelöst wurden. Sie sind ein Gemisch von Polypeptiden. Die papyrographische Untersuchung ihrer Hydrolysate in Isobutanol oder in Isobuttersäure ergab, daß sie nur halb so viel Cystin wie die Originalfaser und nur wenig Phenylalanin enthalten. Kochendes Wasser löst unvollkommen verhornte Anteile der Faser, spaltet Säureamid- und Cystingruppen und führt allmählich zur Umwandlung der kristallinen Bereiche der Faser in d-Keratin. Oberhalb 150° tritt ein thermischer Abbau von trockenen Roßhaaren ein. Er wurde anhand von Kontraktionsmessungen, Bestimmungen von Basizität, Sorption, Alkalilöslichkeit und Aminosäure-Zusammensetzung verfolgt. Cystin, Arginin, Prolin und Threonin werden abgebaut, und es findet eine langsame Verkohlung statt. Trockene Keratinfasern sind gegen Hitze bedeutend widerstandsfähiger als feuchte.

So kontrahiert feuchte Wolle im Einschlußrohr bei 130° C, trockene Wolle dagegen nach Preston erst bei 240° C.

D. Teves (Kelheim)

Nopisch, M.-Schloß Hohenstein, **Bakterielle Schäden an Textilien und ihre Verhütung.** (Melliand Textilber. 31, 619, 1950). (8¹/₂ S.)

Bakterielle Schäden von Textilien und Leder werden größtenteils durch die beiden typischen Eiweißverdauungsbakterien *Bacillus mesentericus* (Kartoffel-Bazillus) und *Bacillus subtilis* (Heu-Bazillus) verursacht. Vorliegende Arbeit befaßt sich mit den Bedingungen, unter denen die Schädigung eintritt, und mit der bakteriostatischen

bzw. bakterioziden Ausrüstung der Textilien. Die Bakterien entwickeln sich besonders gut bei einem p_H -Wert von 8–8,5 bei höherer Temperatur (37°) und höherer Feuchtigkeit. Durch Anfärbung mit Baumwoll-Lactophenolblau wurde die zerstörende Wirkung der Bakterien mikroskopisch verfolgt, nur die geschädigte Wolle wird dabei blau angefärbt. Durch Chromierung (Färben mit Chromfarbstoffen), durch Eulanisierung oder durch eine Behandlung mit Schwefelsäure oder Milchsäure wird die Wolle bakterien-widerstandsfähiger, im Gegensatz zu alkalischen Nachbehandlungen, wodurch die bakterielle Zerstörung gefördert wird. Außerdem wurden Versuche mit bakterioziden Farbstoffen, wie Methylenblau und Prontosil, angestellt, die aber keinen großen Erfolg zeigten. Nachhaltiger wirkten antiseptische Mittel (z. B. Salizylsäure, Phenol, Benzoesäure, Kresol, Chlorkresol) und besonders Kupfersalze dieser aromatischen Antiseptica. Der Schädigungsgrad der Faser wurde durch vergleichende Untersuchungen der Scheuerfestigkeit und Reißfestigkeit von behandelten und unbehandelten Wollfasern bestimmt.

D. Teves (Kelheim)

Schwertassek, K.-Reichenberg (Tschechoslowakei), **Über die Aufklärung von Färbefehlern an Zellulosefasern mit Hilfe von Jodsorptionsmessungen, — II. Mitt. über den Zusammenhang von Jodsorption und dem Kristallisationszustand von Zellulosefasern.** (Melliand Textilber. 31, 764, 1950). (5¹/₂ S.)

Die quantitative Jodsorption wird zur Aufklärung von Mercerisationsfehlern herangezogen. Daneben liefert sie auch Hinweise für verschiedenes Anfärbevermögen von Zellulosefasern. — Der Färbeprozess beruht grundsätzlich auf 2 verschiedenen physikalischen Erscheinungen, auf der Diffusion von Farbteilchen in die Faser und auf ihrer Sorption an die Faser. Die Sorptionskräfte lassen sich allein durch die quantitative Jodsorption bestimmen, da dieser Prozeß reversibel verläuft und Jod einen Farbstoff mit sehr kleinen Molekülen darstellt. Entscheidend für das Anfärbevermögen sind jedoch nicht Sorptionskräfte, sondern mehr die Diffusionsgeschwindigkeit des Farbstoffes, die durch Größe, Form und Anzahl der Poren bedingt ist. Zeigt z. B. eine Faser eine hohe Jodsorption, aber kein Anfärbevermögen (z. B. Acetat-Faser) so bedeutet das, daß die Faser wohl die zum Färben notwendigen amorphen Anteile besitzt, aber ihre Poren sind zu eng oder zu gering, so daß die relativ großen Farbstoffmoleküle nicht eindringen können. — Porenvergrößerung erhöht die Diffusionsgeschwindigkeit für Farbstoffe. Bei Entquellungsreaktionen nimmt der Verfasser 2 parallel verlaufende Prozesse an: Koagulation (Verdichtung) des amorphen Anteiles, Kristallisation (Vermehrung des kristallinen Anteiles). Nur die Kristallisation wird durch die Jodsorption angezeigt. Beide Prozesse hemmen das Anfärbevermögen.

D. Teves (Kelheim)

Speakman, J. B.-Leeds, **Neue Forschungsarbeiten über die Chemie der Wolle.** (Melliand Textilber. 33, 823, 1952). (6 S.)

Mittels 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol und anschließender saurer Hydrolyse wurden die endständigen Aminosäuren der Polypeptide dieser Wollarten sowie des Menschenhaares erfaßt. In sämtlichen vier Fällen kommen nur die sieben Aminosäuren Glycin, Alanin, Valin, Serin, Threonin, Asparaginsäure und Glutaminsäure und zwar in ähnlichen Mengenverhältnissen vor. Es wird aus der Endgruppenbestimmung ein durchschnittliches Molekulargewicht zwischen 59 000 und 65 000 abgeleitet. Die Vorbehandlung der Wolle mit Chlordioxyd führt dagegen ähnlich wie bei Naturseide zu einem Abbau, so daß mitt-

lere Molekulargewichte von nur etwa 12 000 (nach dem Fraktionieren zwischen 6600 und 35 800) gefunden werden. Für die Annahmen von Lindley und Philipps bezüglich Quervernetzung in kurzen Abständen ergab sich keine Stütze. Das verwickelte Verhalten bei der Quellung in Ameisensäure verschiedener Konzentration wird auf das unterschiedliche Verhalten des kristallinen und amorphen Anteils zurückgeführt bzw. auf die damit zusammenhängende dreidimensionale Vernetzung. In gewisser Analogie hierzu erweisen sich die kristallinen Bereiche als für einfache saure Farbstoffe unzugänglich. Während die bei Belastung sofort eintretende Dehnung als Dehnung der amorphen Bereiche gedeutet wird, wird die nachträglich eintretende zeitabhängige Dehnung (das „Kriechen“) als Entfaltung der α -Form der Keratinnmoleküle in die β -Form gedeutet. Die Reaktionskonstanten des letzteren Vorgangs werden aus einer linearen Beziehung zwischen dem Abstand der erreichten Dehnung von der Grenzdehnung und der Zeit abgeleitet und aus der Temperaturabhängigkeit dieser konstanten Aktivierungswärmen von 26 kcal abgeleitet. Die Reaktionskonstanten sind allerdings erheblich von der Plastizität einerseits, dem Schwefelsäuregehalt der Wollfasern andererseits abhängig. Die Plastizität wiederum erwies sich auch als von dem Entwicklungszustand (Art der Kräuselung) und Alter der Fasern beeinflusst und scheint hauptsächlich vom Schwefelsäuregehalt und dem Anteil der für D_2O zugänglichen amorphen Bereiche abhängig zu sein. — Die dauerhafte Fixierung (permanent set) beruht auf der Spaltung von Disulfidbrücken (Aufhebung der Spannungen) mit nachfolgender Thioamidbildung (Fixierung). Die freien Aminogruppen spielen also eine wesentliche Rolle, und die Fixierung beruht nicht einfach auf der Spaltung und Neubildung von Wasserstoffbrücken. Die Lysinreste sind wesentlich an der Bildung der Querbrücken beteiligt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Kling, W. und H. Mahl, **Zur Morphologie der Baumwolle IV: Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse zu einem neuen verbesserten Fasermodell** (Melliand Textilber. 33, 829, 1952). (3 $\frac{1}{2}$ S.)

Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Baumwollfasern haben das von Hess auf Grund mikroskopischer Befunde bereits vorgeschlagene Bauschemata bestätigt und weiter ausgestaltet: Die Primärwand besteht zu 90% aus Pektin und Wachs, in die 10% Zellulose in Form von Fibrillen ähnlich wie Eisenstäbe in den Beton einer Eisenbetonkonstruktion eingebettet sind. Eine Notwendigkeit für die Annahme einer sog. Cuticula wird verneint. In der Primärwand kann man eine innere und äußere Fibrillenschicht unterscheiden, wovon die äußere, zeitlich frühere (unter dem Einfluß von Wachstumsvorgängen), stark längs gestreckt ist. Die Sekundärwand besteht zu etwa 95% aus Zellulose und enthält ebenso wie die Primärwand als Bauelement Zellulosefibrillen von 100–200 Å Dicke, von denen zweifelhaft ist, ob sie als Kristallite angesprochen werden dürfen. Diese Fibrillen sind in der Sekundärwand dicht gepackt und weitgehend parallel angeordnet (Fibrillenbündel von 0,1–0,2 μ Dicke). In der spiralförmigen Anordnung der Fibrillen gibt es Umkehrstellen mit Drehrichtungsänderung, immer aber richtet sich die Anordnung der Fibrillen in der inneren Schicht der Primärwand und in der Sekundärwand nach der Außenschicht der Primärwand. Die von Anderson und Kern sowie Ch. W. Hock vermutete entgegengesetzte Drehungsrichtung, die von den Tagesschichten der Baumwollfaser mindestens die zweite gegenüber der äußersten haben soll, konnte nicht bestätigt werden. Die unreife Faser weist wohl eine konzentrische Anordnung der Bauelemente

wie auch eine radiale Struktur auf, die reife Faser besitzt dagegen keine konzentrische Lamellenstruktur mehr.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

d) Textilveredlung und Färberei

Jülicher, W., **Enzymatische Entschlichtung von Geweben**. (Heliand Textilber. 33, 511, 1952). (6 S.)

Die erstaunliche Ausdehnung dieser Veröffentlichung hängt damit zusammen, daß der Verfasser die Gelegenheit wahrnahm, der von J. Voss in Textilber. (32, 621, 1951) veröffentlichten Arbeit „Die richtige Temperatur beim enzymatischen Entschlichten“ zu widersprechen. Baumwollgewebe müssen vor ihrer weiteren Verarbeitung nicht nur gesengt und gewaschen, sondern auch entschlichtet werden. Die Schlichte besteht meistens aus Stärke, ist also mit Wasser nicht auswaschbar, und wird in ihre wasserlöslichen Bausteine (Zucker) zerlegt. Diese Aufspaltung besorgen spezifische Karbohydrasen, die sog. Amylasen. Sie werden aus Malz, Pankreasdrüsen oder Bakterienkulturen gewonnen. Man teilt sie am besten nach dem Grad der Verzuckerung bzw. Verflüssigung ein: 1. Pankreasamylase (*P*), stark verzuckernd. 2. Bakterienamylase (*B*), stark verflüssigend, schwach verzuckernd. 3. Malzamylase (*M*), stark verzuckernd, stark verflüssigend. Wichtig ist weiter die Temperaturempfindlichkeit: so wird *P* bei 70° völlig unwirksam, während *B* hierbei nicht beschädigt wird und *M* nur seine Verzuckerungs- nicht aber seine Verflüssigungskraft einbüßt. Ähnliches beobachtet man hinsichtlich des Verhaltens von 1–3 auf verschiedenen pH-Stufen, wie bekanntlich für alle Enzyme eine starke Abhängigkeit von der Wasserstoffionen-Konzentration bezeichnend ist. Es eignet sich also jede der 3 Arten für besondere Zwecke. Immer aber muß der die Baumwollfäden einhüllende und verhornte Stärkefilm zuerst aufquellen, damit die Enzymlösung eindringen kann. Die manchmal zugesetzten Netzmittel fördern nicht die Quellung, einige von ihnen verbessern die Auswaschbarkeit der Abbauprodukte. Eine schnelle Entschlichtung gibt es nicht, wohl aber Unterschiede der Schnelligkeit, mit der verschiedene Enzyme angreifen. Ausschlaggebend für den Grad der Entschlichtung sind die dabei entstehenden Zucker. Verzuckernde Enzyme bewirken eine Entschlichtung, die vollkommener ist als jene, die zu Dextrin führt. Die bekannte Jodreaktion gestattet jederzeit den Grad der Entschlichtung festzustellen. Restlose Entschlichtung erzielt man mit *M* oder *P*. Die Schnelligkeit, mit der die Stärke angegriffen und zerlegt wird, ist verschieden. Bei Einhaltung der optimalen Temperaturen, d. h. 55° für *P*, 55–60° für *M* und 70° für *B*, greifen *P* am schnellsten an, *M* und *B* wirken langsamer. Beachtet werden muß, daß manche Entschlichtungsmittel gegen Temperaturerhöhung stabilisiert sind, andere aber nicht. An dieser Stelle ist der Verf. auf die erwähnte Arbeit seines Kollegen eingegangen, deren Ziel es war, die Abhängigkeit der verschiedenen Amylasen von der Temperatur festzustellen.

Es folgt aus der „Entgegnung“ von Voss (S. 516) nur das Allernotwendigste. Er machte Modellversuche nach einer eigenen Methode zur Bestimmung der Menge der abgebauten Stärke. Ihr Ergebnis erfordert also Vorsicht bei Rückschlüssen auf die Praxis. Die Temperatur während der Entschlichtung darf nicht unter 40° sinken. Die Arbeit enthält genügend Hinweise, die eine sinnvolle Wiederholung ermöglicht hätte. Es wurde durchaus im üblichen Rahmen verfahren und objektiv vorgegangen. Auf die Versuchstemperaturen und die Abbauprodukte der Stärke wird eingegangen. Entscheidend ist, daß das fertige Gewebe keine Stärke enthalten darf. Manchmal aber genügt es auch, wenn die Stärke bis zu

löslichen Dextrinen abgebaut wird (Jodtest violett). Einige Angaben von J. über Malzamyblasen können zu Mißverständnissen führen. Abschließend und in Übereinstimmung mit J. wird festgestellt, daß jedes enzymatische Entschlichtungsmittel bestimmte Vorzüge besitzt, dem aber wieder Nachteile gegenüberstehen. Daraus folgt, daß alle drei Enzymarten in den Betrieben nebeneinander bestehen bleiben. —

Am Ende seiner Veröffentlichung empfiehlt J., P immer dort anzuwenden, wo rasch und vollständig entschlichtet werden soll. Nachteilig sind aber ihre Empfindlichkeit gegen höhere Temperaturen ($< 58^\circ$), gegen Verschiebung der Stufenwerte und gegen Enzymgifte. Für alkalische Schlichten ist P nicht zu empfehlen, wohl aber M bei schwach saurer Reaktion. Auch für die Entschlichtung in der Ablage ist M am zweckmäßigsten. B ist für die Entschlichtung in der Ablage nur unter bestimmten Bedingungen zu empfehlen, es ist nicht hitzebeständig. —

Da sich die heutige biochemische Forschung in steigendem Maße der Enzymchemie zuwendet, ist zu hoffen, daß man die Reinheit der verschiedenen Amylasen einmal so weit getrieben haben wird, daß ihre technische Verwendung sich leichter gestalten dürfte. Vielleicht könnten zukünftig in der Frage der Entschlichtung künstliche Enzyme von Bedeutung sein! Eine angestrebte allgemeine Chemie der organischen Katalysatoren umfaßt auch die natürlichen Enzyme.

Kurt Brass (Prag, z. Zt. Lindau/B.)

IX. Biologie und Physiologie

a) Pflanzen- und Tierstoffe und-Strukturen

Hocking, C. S., M. Laskowski jr. und H. A. Scheraga-Ithaca, New York, **Größe und Gestalt des Rinderfibrinogens.** (J. Am. Chem. Soc. **74**, 775, 1952). (2 $\frac{1}{2}$ S.)

Messungen der Strömungsdoppelbrechung und der Viskosität an Rinderfibrinogen ergaben, daß man sich dieses Molekül als ein starres, gestrecktes Ellipsoid von der Länge 670 Å und einem axialen Verhältnis 18:1 vorzustellen hat. Aus der Lichtstreuung wurde ein Molekulargewicht von $4,07 \cdot 10^5$ erhalten, während das des Humanfibrinogens $5,8 \cdot 10^5$ beträgt. Auch andere molekulare Daten unterscheiden sich voneinander, was auf einen geringen Unterschied in Gestalt und Größe der beiden Proteine hinweist.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Buzzell, A. und J. M. Sturtevant-New Haven, Connecticut, **Die Denaturierungswärme des Pepsins.** (J. Am. Chem. Soc. **74**, 1983, 1952). (4 S.)

Pepsin unterliegt in dem p_H -Bereich, in welchem es seine proteolytische Aktivität verliert, einer endothermen Reaktion, wahrscheinlich einer Denaturierung. Die Wärme dieser Reaktion durchläuft in weniger als einer p_H -Einheit ein Maximum, sowohl bei 15° wie bei 35° C. Die Abhängigkeit der Reaktionswärme vom p_H ist überraschend und bedarf zu ihrer Erklärung noch weiterer Untersuchungen.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Waldschmidt-Leitz, E. und F. Zinnert-München, **Über stufenweise Proteolyse mit Säuren.** (Makromolekulare Chem. **6**, 272, 1951). (7 S.)

Die Hydrolyse des Clupeins mit Mineralsäuren zeigt einen gleichmäßigen Verlauf ohne größere Geschwindigkeitsunterschiede. Beim Abbau mit langkettigen Alkylsulfonsäuren (Decan- und Tetradekansulfonsäure) oder Alkylschwefelsäuren (Decyl- und Dodecylschwefelsäure) derselben molaren Konzentration treten dagegen

schon bei niedrigen Spaltungsgraden charakteristische Stufen auf, bei welchen die Hydrolyse nur sehr langsam verläuft. Die Lage solcher Perioden herabgesetzter Reaktionsgeschwindigkeit ist abhängig von der Konzentration des angewandten Katalysators. Die Autoren nehmen an, daß in den Bereichen verlangsamter Geschwindigkeit jeweils eine intermediäre Bindung der beschleunigenden Sulfonsäure- oder Sulfatanionen an entstandenes Spaltprodukt vorliegt, und daß erst mit dessen weiterer Hydrolyse durch Wasserstoffionenwirkung mit der Wiederfreilegung der wirksamen Anionen ihr beschleunigender Einfluß erneut zur Geltung kommt. Trifft diese Annahme zu, so sollte die geringste, durch weitere Herabsetzung der Katalysatorkonzentration erreichbare Abbaustufe der Spaltung einer einzigen Peptidbindung im Clupein entsprechen.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Dannenberger, H.-Tübingen, **Über die Ultraviolettabsorption der Proteine.** (Angew. Chem. **63**, 208, 1951). (9 $\frac{1}{2}$ S.)

Absorption im UV- oder sichtbaren Licht tritt bei Vorhandensein von chromophoren Gruppen auf, die durch π -Elektronen oder einsame Elektronenpaare gekennzeichnet sind. Eiweiß ist aufgebaut aus peptidartig verknüpften Aminosäuren. Da die Peptidbindungen im Eiweiß durch CH_2 -Brücken isoliert sind, zeigt die Polypeptidkette keine Absorption oberhalb von $220 m\mu$. (Die Absorption der Peptidbindung ist gekennzeichnet durch eine steil ansteigende Bande unterhalb von $220 m\mu$.) Eine Absorption oberhalb von $240 m\mu$ muß daher von Aminosäureresten herkommen. Hierfür können in Frage: Tryptophan, Tyrosin, Phenylalanin, Histidin, Cystin. Die Spektren sind mit Ausnahme der des Tyrosins p_H -unabhängig. — Das Spektrum der globulären Proteine setzt sich zusammen aus einer Absorption, die unter $250 m\mu$ ansteigt und durch aromatische und aliphatische Aminosäuren bedingt ist, sowie einer Absorption mit dem Maximum bei $280 m\mu$, allein bedingt durch aromatische Aminosäuren. Manchmal ist die Eiweißabsorption von der der Summe der einzelnen Komponenten verschieden, weil die phenolische OH-Gruppe des Tyrosins unter dem Einfluß von Diaminosäuren zum Teil dissoziiert ist. Die Änderung des Spektrums bei der Denaturierung erklärt sich aus der Aufhebung der Blockade der phenolischen OH-Gruppe des Tyrosins durch die Aufhebung der Wasserstoffbindung. — Faserproteine zeigen eine zusätzliche Absorption bei $250 m\mu$, sie ist durch die Ausbildung der Enolforn der Peptidbindung, der sogenannten Peptenolgruppe bedingt. Nucleinsäuren zeigen ein ausgeprägtes Maximum bei $260 m\mu$. — Aliphatische Aminosäuren und Peptide aus aliphatischen Aminosäuren werden bei der Bestrahlung mit Wellenlängen oberhalb $240 m\mu$ nicht verändert; kürzerwellige Strahlungen können dagegen Zersetzung verursachen. Modellversuche an Peptiden mit aromatischen Aminosäuren zeigen, daß Peptidbindungen unter Bestrahlung gespalten werden können. — Durch die Bestrahlung von Proteinen werden in diesen die Wasserstoffbindungen sowie die -S-S-Brücken gelöst, so daß die charakteristische Fäلتelung des Proteins aufgehoben wird. Dies ist die Photodenaturierung. Nun können die aktiven Stellen der Polypeptidketten auch Bindungen mit anderen Molekeln eingehen, womit die Koagulation zustande kommt. An Proteinen ist auch eine verlustlose Energiefortleitung möglich.

W. Stamm (Frankfurt/M.)

Kallee, E.-Tübingen, **Zur Natur der Azorubinbindung an Serumalbumin.** (Z. physiol. Chem. **290**, 207, 1952). (9 S.)

Zahlreiche im Blut zirkulierende Stoffe werden, an die Serumproteine gebunden, zu den Organen transpor-

tiert und dort ähnlich wie in einer Chromatographiesäule „abgehängt“. Es handelt sich um ein Verteilungssystem, in welchem die Kapillarwand als stationäre und das Plasma als bewegte Phase entsprechend den verschiedenen Verteilungskoeffizienten Stoffe austauschen können. — Ein chromatographischer Modellversuch ermöglicht die Bestimmung von reversibel an Albumin gebundenen Farbstoffanionen wie Azorubin S, dem Na-Salz der 1-Oxy-(2,1'-azo-naphthalin)-disulfonsäure (4,4'). Das freie Azorubin wird in einer Chromatographiesäule als ringförmige Zone an anionotropes Al_2O_3 gebunden, während der an das Albumin gebundene Farbstoff im Filtrat erscheint. Die Bindung des Farbstoffanions an Humanserumalbumin entspricht den Forderungen der Langmuirschen Adsorptionsisotherme. — Azorubin läßt sich aus seiner Eiweißbindung durch Drittsubstanzen wie β -Naphtholdisulfonsäures Na und Butazolidin-Na teilweise verdrängen, ein Vorgang, der wahrscheinlich ebenfalls der Langmuirschen Adsorptionsisotherme folgt.

M. Schönenberger (Marburg/Lahn)

Morawetz, H. und W. L. Hughes jr. - Boston, Mass. Die Wechselwirkung von Proteinen mit synthetischen Polyelektrolyten. I. Komplexbildung von Rinder Serumalbumin. (J. Phys. Chem. 56, 64, 1952). (6 S.)

Die Präzipitation des Rinder Serumalbumins durch die vier synthetischen Polyelektrolyte Polymethacrylsäure und Polyvinylamin sowie die Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid-Styrol und aus Diäthylaminoäthylmethacrylat-Methacrylsäure werden in Abhängigkeit des pH , der Ionenstärke des Polymeren-Protein-Verhältnisses und des Polymerisationsgrades der Harze untersucht. Die Komplexbildung der Proteine mit Polyelektrolyten stellt eine Erweiterung der Proteinpräzipitation durch polyvalente Ionen wie Gummi arabicum oder Protamine dar. Während diese natürlich vorkommenden Polyelektrolyte nur bei niedriger Ionenstärke für die Eiweißfällung geeignet sind, bilden die untersuchten Polymeren mit Albumin auch bei hoher Salzkonzentration stabile Komplexe. Die maximale Präzipitation setzt ein kritisches Verhältnis des Harzes zum Protein voraus. Der Überschuß einer Komponente zieht die Bildung löslicher Komplexe analog der Antigen-Antikörper-Reaktion nach sich. Der günstigste pH -Bereich ist abhängig vom Salzgehalt; Chlor- und Thiocyanationen erniedrigen ihn um etwa eine halbe pH -Einheit. Die Methode ist durch Änderung der Monomeren und des Polymerisationsgrades sehr anpassungsfähig. Das Albumin kann aus dem Komplex in nativem Zustand zurückgewonnen werden. Die optische Aktivität, die Viskosität und die Kristallisationsfähigkeit sind dieselben wie die der Ausgangssubstanz.

Die Anwendbarkeit der Polyelektrolyte für die Eiweißtrennung wird an einer Albumin-Oxyhämoglobin-Mischung gezeigt.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Karush, F. - Philadelphia, Penns., Die Reaktion optisch isomerer Farbstoffe mit Rinder Serumalbumin. (J. Phys. Chem. 56, 70, 1952). (7 S.)

Das Molekül des Serumalbumins besitzt bindungsbereite Bereiche, welche eine große konfigurative Anpassungsfähigkeit gegenüber Ionen aufweisen, mit welchen es Komplexe zu bilden vermag. Diese Eigenschaft erfährt eine Einschränkung bei optisch aktiven Verbindungen, deren Isomere zwar von den gleichen Gruppen im Protein, aber in verschiedenem Verhältnis gebunden werden. Die Untersuchungen wurden an Rinderalbumin mit dem Farbstoff Phenyl-(p-(p-dimethylaminobenzol-azo)-benzoyl-amino)essigsäure mittels der

Dialysegleichgewichtsmethode durchgeführt. Die Bindungskurve der l-Form nimmt einen bei anderen Azofarbstoffen beobachteten normalen Verlauf, während die des Isomeren mit d-Konfiguration den ersten Fall einer s-förmigen Bindungskurve darstellt. Die Maxima der Adsorptionsspektren der beiden an Albumin gebundenen optischen Isomeren sind gegenüber dem freien Farbstoff nach kürzeren Wellenlängen verschoben, das Maximum der l-Form mehr als das der d-Konfiguration. — Der hemmende Einfluß der optischen Antipoden der strukturell verwandten, farblosen Phenyl-(benzoylamino)-essigsäure auf die Komplexbildung des Farbstoffanions mit l-Konfiguration und des Proteins zeigt deutliche Unterschiede. Diese Beobachtung beweist, daß die optisch aktiven Farbstoffanionen von denselben Gruppen im Albuminmolekül gebunden werden.

An dieser Bindung sind die drei Substituenten des asymmetrischen Kohlenstoffatoms, die Carboxylgruppe, der Phenylrest und die Kette mit der Azogruppe beteiligt. Die Bindungsgruppen für alle drei Substituenten werden wahrscheinlich erst im Verlaufe der Komplexbildung freigelegt, indem sekundäre intramolekulare Bindungen reversibel gelöst und die Faltungen des Proteinmoleküls teilweise aufgehoben werden.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Klotz, I. M., R. K. Burkhard und J. M. Urquhart - Evanston-Illinois, Die Bindung organischer Ionen durch Proteine. Vergleich des Rinder- und Human Serumalbumins. (J. Phys. Chem. 56, 77, 1952). (8 S.)

Die Bindungsfähigkeit des Human- und Rinderalbumins mit den Azofarbstoffen Methylorange, Methylrot, meta- und para-Methylrot unterscheidet sich bei pH 6,8 kaum. Bei pH 9,0 ist die Affinität des Humanalbumins zu den Anionen dagegen wesentlich größer als die des Rinderalbumins. Humanalbumine verschiedener Herkunft und Aufarbeitung zeigen geringe Unterschiede. — Das Maximum des Absorptionsspektrums wird mit steigendem pH beim Rinderalbuminkomplex nach niederen Wellenlängen verschoben, beim Humanalbuminkomplex nach höheren Wellenlängen. — Wahrscheinlich erleidet das Humanalbumin in der Nähe des Neutralpunktes eine reversible Veränderung seiner Konfiguration. Die Erhöhung der Ladung mit zunehmendem pH bedingt einen Anstieg der elektrostatischen Abstoßung zwischen den verschiedenen Bereichen, welcher eine Änderung der Faltung im Molekül nach sich zieht und zusätzliche Bindungsplätze freimacht.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Delaunay, A., M. Guillaumie, A. Boujnah und G. Basset - Paris, Kollagen. V. Bakterienkollagenase und Antikollagenasewirksamkeit des normalen Humanserums. (Ann. Inst. Pasteur 79, 271, 1950). (10 S.)

Clostridium bifermentans, Clostridium perfringens und Clostridium histolyticum bilden Kollagenase. Erhitzen der analoben Toxine auf 38°C vermindert die Lecithinase- und Kollagenasewirksamkeit, Erhitzen auf 70°C zerstört sie. Gleichzeitig verschwindet die Gewebsektrosewirkung. — Normales Humanserum sollte Antikollagenase enthalten, welche befähigt wäre, die ihr entsprechenden Enzyme aus den untersuchten Bakterien zu neutralisieren. Sie wurde bisher nie beobachtet, selbst nicht bei „Kollagenkranken“, welche mit Cortison oder adrenocorticotropem Hormon behandelt waren. Die Antikollagenasewirkung des Humanserums gegen Clostridium histolyticum wird auf Hemmstoffe, diejenige gegen Clostridium bifermentans und Clostridium perfringens auf echte Antikörper zurückgeführt.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Copley, A. L.-Woods Hole, Mass., **Die Rheologie des Blutes. Ein Überblick.** (J. Coll. Scie. 7, 323, 1952). ($10^{1/2}$ S.)

Die Blut- oder Hämorheologie befaßt sich mit der Umwandlung der Zellen und Plasmakomponenten, mit deren Einfluß auf den Flüssigkeitscharakter des Blutes, sowie mit den rheologischen Eigenschaften der Gefäße, mit welchen das Blut in direkte Berührung kommt. — Die roten Blutkörperchen können reversible Änderungen ihrer normalen bikonkaven Scheibenform erleiden. Bei der sogenannten Sichelzellenanämie der amerikanischen Neger treten sie in Gestalt einer Sichel auf. Durch diese Umwandlung wird die Viskosität des Blutes erhöht. Die gleiche Wirkung hat die Agglutination der Erythrocyten, die bei Infektionskrankheiten nicht ungewöhnlich ist. Bei einer Verlangsamung des Blutstromes vermögen die weißen Blutkörperchen in Abhängigkeit von ihrer amöboiden Beweglichkeit die Gefäßwand zu durchdringen. Untersuchungen mit dem Elektronenmikroskop warfen neues Licht auf diese Eigenschaften der weißen Blutzellen. — Die einzigen Zellen, welche das Blut des Krebses enthält, sind die Amöbocyten, bei deren Agglutination das Blut gerinnt. Fibrinogen wurde im Blut dieser primitiven Tiere nicht gefunden. Auch bei einigen Fischarten scheinen besondere Verhältnisse bei der Blutgerinnung vorzuliegen, da sich die Gerinnungszeit bis zu zwei Tagen erstrecken kann. Die Fibrinbildung und damit die Blutgerinnung bei Säugetieren werden durch die Thrombocytenagglutination eingeleitet. Diese wird durch Substanzen ausgelöst, welche in den Plasmaglobulinen enthalten sind. Die Fibrinogen-Fibrin-Umwandlung erfolgt in zwei Stufen. Zuerst aktiviert das Thrombin enzymatisch das Fibrinogen, welches in der zweiten Phase zu Fibrin polymerisiert, indem sich die stäbchenförmigen Fibrinogenmoleküle durch seitliche Verbindungen zu Bündeln verschiedener Größe zusammenlagern. Eine weitere Phase führt zur Gelierung des Plasmas. Sie wird beschleunigt durch den Faktor „Geloplastin“ aus Gewebeflüssigkeit sowie durch geringe Mengen Calciumionen. Heparin hemmt alle drei Stufen, die Gelbildung des Plasmas auch dann, wenn bereits Fibrinpartikel vorliegen. Die Thrombocytenagglutination wird dagegen durch Heparin begünstigt. Die geometrische Anordnung der Fibrinogeneinheiten in der Fibrinstruktur ist verantwortlich für die physikalischen Eigenschaften. Die feinen Fibringerinnels sind durchsichtig, elastisch und nicht synäretisch, die groben hingegen undurchsichtig, plastisch und synäretisch.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Oncley, J. L., E. Ellenbogen, D. Gitlin und F. R. N. Gurd-Boston, Mass., **Eiweiß-Eiweiß-Reaktionen.** (J. Phys. Chem. 56, 85, 1952). (7 S.)

Die gegenseitige Einwirkung von Human- β -Lipoprotein und γ -Globulin wurde untersucht, indem die Löslichkeiten der beiden Komponenten und ihrer Mischungen gemessen wurden. Das Löslichkeitsminimum von β -Lipoprotein liegt bei p_H 5,4 und das von γ -Globulin bei p_H 7,3. Die Mischungen sind bei p_H 6,7 am wenigsten löslich. Die Löslichkeit hängt sehr von der Ionenstärke ab. — Das positiv geladene γ -Globulin und das negativ geladene β -Lipoprotein bilden in der Mischung salzähnliche Komplexe. Diese werden nicht beobachtet bei p_H -Werten, bei welchen die Ladungen der beiden Proteine gleiches Vorzeichen besitzen. Wird die Ionenstärke erhöht, so üben die zugefügten Ionen eine schützende Wirkung auf die Proteine aus, vermindern die Komplexbildung und damit den ungelösten Anteil. Die Löslichkeitskurve wird flacher und das Minimum ist weniger ausgeprägt. — Das Insulin ist befähigt, ein Trimeres zu bilden. Auch dieser Komplex kann durch

Erhöhung der Ionenstärke rückgängig gemacht werden. Die gegenseitige Bindung der drei Insulinmoleküle ist zwar schwach, aber im Gegensatz zu der Bindung des γ -Globulins an β -Lipoprotein sehr spezifisch. — Von ebenfalls hoher Spezifität ist die Bindung zwischen dem Humanserumalbumin und seinem homologen Pferdeantikörper, welche durch Erhöhung der Ionenstärke nicht gelöst werden kann.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Cauer, H.-Hohenberg/Eger, **Physikochemische Grundlagen der Aerosoltherapie.** (Keramische Z. 4, 237 bis 238, 1952).

In diesem äußerst zusammengedrängten Aufsatz gibt Verf. einen Überblick über die verschiedenen Möglichkeiten, den Begriff Aerosol vom Standpunkte der Silikoseforschung und -bekämpfung aus zu detaillieren. Aerosole als Ladungsträger bilden die Grundlage einer modernen Aerosoltherapie, wie sie in der Barthel-Küster-Verstäubungsdüse an verschiedenen Orten bereits zur Anwendung gelangt ist. Als Erklärung für die ausgesprochen guten Erfolge bei der Behandlung von Silikose, Asthma, Keuchhusten, Schnupfen wird das durch die unipolare Ladung bedingte rasche und tiefe Eindringen der Ca^{++} - und $NaCl$ -reichen Aerosole (an Ca -Salzen angereicherter Wiesbadener Kochbrunnen) in die feinsten Lungenkanälchen angesehen, wobei angenommen wird, daß die Ca^{++} -Ionen alle freien Valenzen des SiO_2 -Staubes absättigen und so entgiftend wirken.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

X. Nahrungsmittel (einschließlich Gärungserzeugnisse)

King, N., **Die Struktur der Alfa-Butter.** (Mitt. Nr. 30 der Staatl. Meierei-Versuchsanstalt 1–28, Malmö 1951). (28 S.)

Auf Grund zahlreicher Versuche berichtet Verf. über die Struktur und Eigenschaften der Alfa-Butter, die nach einem kontinuierlichen Verfahren gewonnen wird. Im Gegensatz zum gewöhnlichen Butterungsverfahren, das Rahm von 25–35% Fett verwendet, wird hier nochmals separierter Rahm von 80% Fett benutzt. Durch Bearbeitung bei niederen Temperaturen wird eine Phasenumkehr erreicht, so daß bei gleichem Fettgehalt aus der cremartigen Masse eine feste, streichfähige Masse gebildet wird. Außerdem wird erheblich an Zeit gespart. Die Untersuchung der einzelnen Verarbeitungsstadien ergab, daß die Struktur anders gestaltet ist als bei gewöhnlicher Butter. So fehlen in der Alfa-Butter die „Lockerstellen“, die der gewöhnlichen Butter ihre Weichheit verleihen. Im mikroskopischen Bild unterscheidet man u. a. Fettkügelchen, freies Fett, Plasmatröpfchen, Luftbläschen und Fettkristalle. Die Phasenumkehr tritt im Temperaturbereich von 11–15° Celsius ein. Es handelt sich in der Butter um eine Emulsion von Fettkügelchen und Plasmatröpfchen in Fett. Zum Unterschied von gewöhnlicher Butter findet man in Alfa-Butter Fettkügelchen in Wassertöpfchen eingebettet. Außerdem beobachtet man eine zweifache Emulsion, woraus hervorgeht, daß die Phasenumkehr nicht vollständig eingetreten ist.

B. Roßmann (Wiesbaden)

King, N., **Das Verhalten von Milchfett während der Bewegung von Milch und Sahne.** (Dairy Industries 16, Nr. 8, 1951). ($7\frac{1}{2}$ S.)

Sammelreferat. Die Oberflächenbeschaffenheit von Milch, die Erscheinung des Aufrahmens, besonders bei verschiedenen Temperaturen, die Bildung von Fett-

kügelchen nach erfolgter Bewegung (z. B. beim Transport, Umfüllen oder Buttern), die Schaumbildung und lipolytische Einflüsse werden ausführlich beschrieben. Die Orientierung der Fettmolekeln an der Oberfläche und in Luftbläschen auf Grund der hydrophilen und hydrophoben Gruppen der Ketten wird an Hand von Abbildungen dargestellt. Die mikroskopische Prüfung zeigte erhebliche Unterschiede der einzelnen Teilchen in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Vorgänge von einfacher Bewegung über Butterung und Homogenisation werden erläutert. Auch der Phosphatid-Eiweiß-Komplex ist in die Betrachtung einbezogen.

B. Roßmann (Wiesbaden)

King, N., **Wissenschaftliche Ansichten über die kontinuierliche Butterfertigung.** (Dairy Science Abstracts 14, 226, 1952). (10¹/₂ S.)

Einleitend bespricht Verf. den Vorgang und die physikalischen Erscheinungen beim gewöhnlichen Butterungsvorgang. Diesem werden die modernen kontinuierlichen Verfahren gegenübergestellt und die jeweiligen Butterungsvorgänge sowohl theoretisch als auch an Hand des mikroskopischen Befundes sowie die Eigenschaften der fertigen Butter erläutert. Besprochen werden das Fritz-Verfahren, die Senn-Methode, die Alfa-Butterung nach der deutschen und schwedischen Art, das „Neue-Weg“-Verfahren, der „Cherry-Burrel“-Prozeß und die „Creamery-Package“-Methode. In dem kontinuierlichen Fritz-Verfahren wird 45–50% Fett enthaltender süßer Rahm verwendet, während im halbkontinuierlichen Senn-Verfahren unter Kohlensäuredruck gearbeitet wird. Die anderen Butterungsmethoden verwenden 80%igen Rahm. Um diesen in Butter mit gleichem Fettgehalt zu verwandeln, wird die Phasenumkehr durch Abkühlung und Bearbeitung erzielt. Die Vor- und Nachteile der verschiedenen Verfahren werden diskutiert.

B. Roßmann (Wiesbaden)

XIV. Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Koch, P. A., **Die Eigenschaften der Textil-Glasfäden.** (Melliand Textilber. 31, 455, 1950). (6³/₄ S.)

Glasfäden haben, nachdem man sie in feinsten Form verspinnen konnte, nun auch in der Textilindustrie Eingang gefunden und Bedeutung erlangt. Sie stellen neben Asbest das feinste Textilmaterial dar, sie sind sehr fest, nicht hygroskopisch und eignen sich deshalb gut für Isolierzwecke. Dagegen sind sie spröde, und ihre Dehnbarkeit ist gering. Sie können daher nur dort verwendet werden, wo auf die Geschmeidigkeit des Materials kein besonderer Wert gelegt wird. Gegen Hitze und chemische Einwirkungen sind sie sehr widerstandsfähig. Verfasser bestimmte verschiedene Eigenschaften (Trockenreißfestigkeit, Naßreißfestigkeit, Dehnung, Schlingenfähigkeit, Bruchverdringung, Dicke u. ä.) von Glasfasern und verglich sie mit entsprechenden Eigenschaften anderer Textil-Rohstoffe. Die gefundenen Werte und die verschiedenen Herstellungsverfahren für Glasfasern sind in mehreren Tabellen aufgeführt.

D. Teves (Kelheim)

XV. Metallforschung

Pschera, K.-Berlin, **Die Sinterwerkstoffe der Technik, besonders die hochschmelzenden Metalle und Legierungen.** (Technik 7, 299, 1952). (4¹/₂ S.)

Die pulvermetallurgischen Herstellungsarten von Wolfram, Molybdän, Tantal, Chrom, Titan und Vanadin sowie deren Legierungen und der Begriff Verbundwerkstoff werden an Hand einiger Beispiele behandelt.

F. Peters (Hagen)

Eisenkolb, E.-Dresden, **Über die neuere Entwicklung der pulvermetallurgischen Werkstoffe für Maschinenteile.** (Technik 7, 311, 1952). (7¹/₂ S.)

Das früher vorwiegend verwendete Hametag-Pulver wird allmählich durch Pulverarten verdrängt, die nach wirtschaftlicheren Methoden hergestellt werden, z. B. durch Reduktion von Walzzunder oder Granulieren von flüssigem Stahl. Außer durch Verpressen können die Eisenpulver nach neueren Vorschlägen auch durch Auswalzen zu Bandstahl weiter verarbeitet werden. Das Anbringen von Ölspeicherräumen im Innern der Preßstücke stellt eine Weiterentwicklung der selbstschmierenden Gleitlager dar. Durch Aufkohlen und Legieren wird eine Festigkeitserhöhung der Sinterstahlwerkstoffe angestrebt. Eine wesentliche Neuerung bedeutet die Anwendung des Tränkverfahrens, bei dem die Poren eines porigen Sintereisen- oder Sinterstahl-Körpers mit einem geeigneten niedriger schmelzenden Metall ausgefüllt werden. Ein Sinterwerkstoff besonderer Art ist das in der Schweiz entwickelte „SAP“, das durch Wärmepressen eines sehr feinen, plättchenförmigen Aluminiumpulvers erhalten wird. Es besitzt einen höheren Aluminiumoxydanteil. — Unter den Verbundwerkstoffen, die aus metallischen und nichtmetallischen Bestandteilen nach den Verfahren der Pulvermetallurgie gewonnen werden, besitzen die asbestfreien Friktionswerkstoffe für Kupplungen und Bremsbeläge besondere Bedeutung. Ein neuartiges Anwendungsgebiet poriger Sinterwerkstoffe ist die Schwitzkühlung. Infolge der Kühlwirkung eines von innen durch die Poren an die erhitzte Oberfläche gedrückten Gases oder einer Flüssigkeit kann der Werkstoff stärkeren mechanischen und chemischen Einflüssen widerstehen.

F. Peters (Hagen)

XVII. Laboratoriumsverfahren

a) Methoden und Geräte

Helwig, G.-Göttingen, **Elektronenmikroskopische Untersuchung scharfer Schneiden.** (Z. wiss. Mikroskopie 60, 422, 1952). (3 S.)

Im Gegensatz zu lichtoptischen Verfahren, die nur eine qualitative Aussage über den Zustand einer Schneide zulassen, erlaubt das Elektronenmikroskop die Ermittlung der wirklichen Schneidengestalt. Da man die Schneiden im allgemeinen nicht direkt abbilden kann, verwendet Verf. ein Abdruckverfahren, bei dem ein scharfer Teil eines plastischen Materials (Blei) gegen die Schneide gedrückt wird. Die Eindruckstelle wird elektronenmikroskopisch untersucht. Nach diesem Verfahren werden Achatschneidenkanten von Analysenwaagen, Mikrotommesser und Rasierklingen untersucht. (3 Abb.)

E. Krücke (Marburg/L.)

Lipp, W.-Graz, **Die Spezifität histologischer Silberimprägnationen.** (Z. wiss. Mikrosk. u. mikrosk. Techn. 61, 38, 1952). (16 S.)

Beruhend auf der Fixierung vorgenommenen Versilberungen und die Darstellung argentaffiner Substanzen im wesentlichen auf chemischen Reaktionen, so hängt die Darstellung argyrophiler Strukturen vor allem von deren submikroskopischem Verhalten (Ref. Lipp, Kolloid-Z. 126, 186), nämlich vom Aufbau der mikroskopischen Fibrillen aus leptonischen Mikrofilamenten und dieser aus Mizellarsträngen und von der Weite der Interfibrillarspalten (s. Ref. Dettmer u. Mitarb. und Herrath u. Mitarb.: Kolloid-Z. 127, 61) ab. Je nach pH der Lösung und dem IEP der Eiweißstrukturen von diesen in wechselndem Grade elektrostatisch adsorbierte Silberionen gehen mit den Eiweißen chemische Bin-

dungen ein, an die sich alternierend Silberhydroxyd und kolloides metallisches Silber in verschiedener Weise anlagern, und diese Komplexe werden durch Gewebeteile und vielleicht noch mehr durch frei werdendes Formol teilweise reduziert. Die mikroskopische Imprägnationsfarbe ist nicht von der Menge reduzierten Silbers, sondern von geringer bis zunehmender Teilchengröße des Silbers (gelb, dunkler bis schwarz) abhängig; Komplizierungen resultieren durch Unterbrechen oder Weiterführen des Versilberungsvorganges und entstehende Inkrustationen durch Auflagerung weiteren Silbers.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Wallner, A. und R. Ulke-Erlangen, **Auswertung von Diagrammen aus Elektrophoreseversuchen.** (Z. physiol. Chem. **290**, 81, 1952). (10 $\frac{1}{2}$ S.)

Zur Bestimmung der prozentualen Anteile der einzelnen Serumweißfraktionen im Elektrophorese-diagramm stehen drei Methoden zur Verfügung. Wiedemann schlägt vor, die passende Gaußsche Kurve auf das auszuwertende Diagramm zu projizieren. Nach Tiselius und Kabat wird vom tiefsten Punkt zwischen zwei Maxima eine Senkrechte zur Abszisse gezeichnet. Bei dem von Esser angegebenen Verfahren der Auswertung wird die prozentuale Verteilung durch Addition der Extinktionswerte der einzelnen Fraktionen ermittelt. — Da diesen drei Methoden Mängel anhaften, wird ein neues Verfahren der rechnerischen und graphischen Interpolation beschrieben, das genauer und weniger zeitraubend sein soll. Die Abszissen und Ordinaten der auszumessenden Kurven werden rechnerisch den Koordinaten der Gaußschen Kurve angeglichen. Es werden auf diese Weise der Abszissen- und Ordinatenmaßstab erhalten. Sie werden zur Ermittlung des Flächeninhaltes in die Gleichung der Gaußschen Kurve eingesetzt. Eine Fraktion, die nicht als getrennter Gipfel im Diagramm erscheint, ergibt sich als Differenzfläche, nachdem die beiden benachbarten Gaußschen Kurven bis zur Abszissenachse ergänzt worden sind. — Die graphische Interpolation bedient sich des Gaußschen Fehlerpapiers, auf welchem die Gaußsche Kurve als Gerade erscheint. Von dem Punkte an, in welchem die eingetragenen Werte von der Geraden abweichen, enthält die untersuchte Kurve bereits eine Komponente der benachbarten Gaußschen Kurve. Aus der Neigung der Geraden ergibt sich der Abszissenmaßstab und damit der Flächeninhalt der Kurve. Die Verlängerung der Geraden nach unten erlaubt den gesamten Verlauf der gesuchten Gaußschen Kurve abzulesen. Auch auf diese Weise können versteckte Fraktionen aufgefunden und ihr Flächeninhalt ausgemessen werden.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

b) Analyse

Wieland, Th. und L. Wirth-Heidelberg, **Retentionsanalyse von Papierelektrophogrammen natürlicher Proteingemische. Über Retentionsanalyse. III. Mitteilung.** (Angew. Chem. **62**, 473, 1950). (10 S.) — **IV. Quantitative Bestimmung von Aminosäuren mit der verbesserten Retentionstechnik.** (Angew. Chem. **63**, 171, 1951). (1 S.) — Wieland, Th. und U. Feld, **Papierchromato-**

graphie und Ionophorese von Oxy-carbonsäuren und ihre quantitative Bestimmung. V. (Angew. Chem. **63**, 258, 1951). (1 $\frac{1}{4}$ S.)

III. Die Retentionsanalyse wird zur quantitativen Bestimmung von Proteinen in Papierelektrophogrammen herangezogen. Das streifenförmig aufgetragene Substanzgemisch wird durch Elektrophorese aufgeteilt und anschließend mit Azocarmin B angefärbt. Läßt man nun die bei der Retentionmetrie benutzte Reagenslösung im Streifen quer zur Stromrichtung aufsitzen, so kommt es zur Ausbildung charakteristischer Lücken, weil das Reagens in den proteinhaltigen Säulen langsamer aufsteigt als in den proteinfreien Anteilen des Papierstreifens. Dann ist aber der Flächeninhalt der Lücken nicht direkt der Konzentration an Substanz proportional, sondern es muß eine graphische Umformung der Lückenflächen ausgeführt werden. Sie führt zu Kurven, deren Flächenintegrale den Konzentrationen der getrennten Komponenten proportional ist.

IV. Die retentionmetrische Bestimmung von Aminosäure-Gemischen, welche durch Papierchromatographie und -ionophorese aufgetrennt wurden, kann auch dann angewandt werden, wenn die Stoffe in sehr verschiedener Konzentration nebeneinander vorliegen. Die Substanz darf nicht als Fleck, sondern muß als Streifen auf das Papier gebracht werden. Außer Aminosäuren wurden auch Oxy-carbonsäuren, Purine und organische Phosphate auf diese Weise quantitativ bestimmt.

V. In Analogie zu den Aminosäuren, Proteinen usw. lassen sich auch die Kupferkomplex-bildenden Oxy-carbonsäuren nach der retentionmetrischen Analysenmethode mit einem Reagens aus Kupferacetat in einer 5% Wasser enthaltenden Tetrahydrofuran-Lösung quantitativ bestimmen. Die schärfste papierchromatographische Trennung wurde mit einem Lösungsmittelgemisch erhalten, welches Propanol-Ammoniak-Wasser im Verhältnis 6:3:1 enthielt.

Das Kupferbindungsvermögen ist nicht einheitlich. Die Äpfel-, Citronen- und Citramalsäure binden 1 Cu⁺⁺ pro Mol, die Weinsäure die doppelte Menge. In Gegenwart des im Papierstreifen enthaltenen Acetatpuffers werden dagegen von sämtlichen untersuchten Verbindungen gleichviele Äquivalente Kupfer pro Anion festgehalten.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Hunt, W. H., M. H. Neustadt, J. R. Hart und L. Zeleny-Washington, **Ein schnelles dielektrisches Verfahren zur Bestimmung des Ölgehaltes von Sojabohnen.** (J. Am. Oil Chem. Soc. July 1952, 258). (3 $\frac{1}{2}$ S.)

Sojabohnen werden in einer besonderen Apparatur feinst vermahlen und extrahiert. Als Lösungsmittel hat sich Orthodichlorbenzol bewährt. Mittels eines vom „Stein-Laboratorium“ hergestellten elektrischen Meßgerätes wird aus der Frequenzänderung zwischen reinem Lösungsmittel und ölhaltigem der Ölgehalt von Sojabohnen errechnet. Ein doppelzylindrischer Kondensator, in den die Untersuchungslösung eingegossen wird, dient als Meßzelle. Die Apparatur besteht aus einer Wheatstoneschen Brücke und einem Schwingungskreis. Die Temperatur muß berücksichtigt werden. Genaue Bedienungsvorschrift ist im Original angegeben.

B. Roßmann (Wiesbaden)

Autoren-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 128 und 129 (1952)

O. = Originalarbeit, **W.K.** = Wissenschaftlicher Kurzbericht, **W.T.S.** = Wissenschaftlich-technischer Sammelbericht, **P.B.** = Patentbericht, **T.** = Tagungsbericht, **B.** = Buchbesprechung, **R.** = Referate.

Die erste, fette Zahl zeigt den Band (128 oder 129) an, die zweite die Seitenzahl

- Abadie, P. u. a. s. P. Girard
Adams, C. H. u. a. s. H. K. Nason
Addink, N. W. H., Spektrochemische Analyse, I. Methode; II. Zinkgehalt d. Leber. **R. 128, 121**
Alder, M. G. u. a. s. H. Eyring
Alexander, K. F., Soretcoeffiz., Bestim. mit Glasfritten. **R. 128, 179**
Allen, J. A., Oxydfilme auf Kupferoberflächen. **R. 128, 48**
Ambard, L. s. S. Trautmann
Van Amerongen, G. J. u. a. s. P. Thirion
Amstein, E. H. und B. A. Scott, Teilchengrößenverteilung durch Sedimentation. **R. 128, 120**
Andreasen, A. H. M., Modell- und Hauptausführung. **R. 128, 182**
— Oberflächen, Verfahren zur Bestimmung spezifischer —. **T. 129, 51**
— und P. W. Berg, Ton, Eigenschaften. **T. 129, 52**
Anonym, Pier, Matthias, zum 70. Geburtstag. **R. 129, 149**
von Antropoff, A., H. A. Propfe, K. Weil, F. Kalthoff u. a., Adsorption v. Gasen v. kleinsten bis höchst. Drucken. **O. 129, 1**
Antweiler, H. J., Sedimentation, Elektrophorese, Diffusion, Meßverfahren. **R. 128, 121**
Appel, W. D. u. a. s. H. Bogaty
Arnett, L. M. und J. H. Peterson, Vinylverbindungen, Polymerisation mit radioaktivem Initiator. **R. 129, 155**
Arnold, A., Endodermiszellen der Wurzeln. **R. 128, 186**
— H., Wasserabweisende Kleidung, Prüfung. **R. 129, 61**
— L. H. u. a. s. C. G. Overberger
Ash, L. u. a. s. Ch. H. Li
Atherton, E. und R. H. Peters, Ausbleichgeschwindigkeit v. Farbst. **R. 128, 113**
Auerbach, R., Ber. 2. Rheolog.-Tg. in Berlin. **T. 129, 52**
— Fließ- und Trennvorgänge. **O. 129, 82**
Auméras, M., B. Laugrost und R. Minangoy, Absorption im nahen Infrarot. **R. 128, 80**
Auwärter, M., Anorg. Verbindungen im Hochvakuum, Stabilität. **T. 128, 102**
Bablick, H., Feuerverzinken, innere Oberfl. **R. 128, 58**
Backus, R. C. u. a. s. R. C. Williams
Badger, R. M. s. M. C. Brooks
Bagchi, S. N., Elektrolyte, starke, in Lösungen. **R. 128, 178**
Bahrdt, W. und R. Scheer, Stöchiom. Aufgabensammlung. **B. 128, 105**
Bankroth, H., Oberflächenveredlung durch Metalldiffusion. **R. 128, 118**
Bartell, F. E. und B. R. Ray, Zellulosederivate, Benetzungseigenschaften. **R. 129, 55**
— T. L. Thomas und Ying Fu, Adsorption aus Lösungen, IV. Thermodynamik. **R. 128, 47**
Batzer, H. und F. Wiloth, Polyester, IV. substituierte. **R. 129, 57**
Baud, C. A., Silberfärbung tierischer Gewebe. **R. 128, 120**
Bauer, L., Wasserhaushalt der Submersen I. **R. 128, 178**
— s. Th. Wieland
Beck, G., PVC-Pasten, Verarbeitung. **R. 129, 156**
— H. H. und W. F. K. Wynne-Jones, Wasserstoffelektroden. **R. 128, 180**
Bedos, R., Silber, elektr. Eigenschaften kolloiden —. **R. 128, 49**
Behrens, M. u. a. s. D. v. Denffer
Bell, J. W. und C. S. Whewell, Wolle u. Nickelammoniumhydroxyd. **R. 129, 59**
Bennhold, H., E. Kallee und E. Roth, Autoradiographisches Verfahren z. papierelektrophoret. Auftrenng. VI. Eiweißmengen. **R. 129, 64**
Benoît, H. u. a. s. P. Horn
Berg, A. s. Th. Wieland
— P. W. s. A. H. Andreasen
Berger, G. s. G. Schramm
Bernal, J. D. und C. H. Carlisle, Röntgenstrahlbeugung u. Größe u. Anordng. v. koll. Teilchen. **R. 128, 181**
Bernard, R., E. Pernoux und St. Teichner, Oberflächenmessung m. Elektronenmikroskop. **R. 128, 48**
— Oberfläche pulverförm. Stoffe m. Elektronenmikr. **R. 128, 182**
Bernstein, R. B. s. J. R. Ligenza
Beste, L. F. und R. M. Hoffman, Fasern und Gewebe, elast. Eigensch. **R. 128, 56**
Biedermann, H. s. E. U. Franck
Blott, J. F. T., Straßendecken. **R. 128, 124**
Blum, R. und W. H. Stahl, Zellulosefasern, enzym. Abbau. **R. 128, 110**
Boerner, D., Lipoide, fluoreszenzmikroskopische Unters. **R. 128, 186**
Bogaty, H., K. S. Campbell und W. D. Appel, Zellulose, Verdampfng. v. Wasser aus —. **R. 128, 110**
— Zellulose, Oxydation durch Ozon. **R. 128, 110**
Bond, F. C., Zerkleinerung, Theorie. **R. 128, 122**
Boonstra, B. B. S. T., Abprallelastizität, als Funktion d. Temp. **R. 128, 52**
Boos, H. J. s. K. J. Vetter
Booth, A. D., Röntgenanalyse v. Kristallen. **R. 128, 182**
— F., Elektrophorese fester Teilchen. **R. 128, 183**
Borries, v. B., Elektronenmikroskop. **R. 128, 120**
— Übermikroskopisches Bild, Gradation. **R. 128, 60**
Bozza, G. und P. Colombo, Zellstoff-Fabrik, Beseitigung v. Gerüchen. **R. 129, 154**
Brady, A. P. u. a. s. H. Huff
Le Bras, J. und A. Delalande, Naturkautschuk, chem. Derivate. **R. 128, 177**
Braun, C. s. M. Krüpe
Breitenbach, J. W., Polymerisation, Radikalketten. **R. 129, 156**

- Breitenbach, J. W. und E. L. Forster, Ultra-
cellafilter f. niedrigmolek. Flüss. **R. 129, 150**
- Brennecke, E., K. Fajans, N. H. Furman, R.
Lang und H. Stamm, Maßanalytische Method.
B. 128, 177
- Brice, B. A. u. a. s. M. Halwer
- Brindley, G. W., Tonmineralien, Röntgenstrahlen-
diagramme. **R. 128, 116**
- Brooks, M. C. und R. M. Badger, Nitrozellulose,
Adsorptionssystem für Fraktionierg. **R. 128, 110**
- Brötz, W., Wirbelschichtverfahren. **R. 128, 123**
— s. E. Wicke
- Brown, J. B. u. a. s. S. A. Fusari
— R. A. s. F. G. Kirkwood
- Brubaker, M. M., D. D. Coffman und H. H.
Hochm, Polyketone. **R. 129, 155**
- Buchdahl, R. u. a. s. E. Merz
— s. H. W. Mohrman
- Bücher, Th., D. Matselt und D. Pette, Pa-
pierelektropherogramm v. Eiweißkörper. **R. 128, 113**
- Buchholz-Meisenheimer H s G. Kortüm
- Bungenberg de Jong, H. L. und E. Iklaar,
Glutinproblem, kolloide Gesichtspunkte. **O. 128, 164**
- Bunji, B. s. W. Gründer
- Burcik, E. J. und C. R. Vaughn, Oberflächen-
spannungserniedrigung. **R. 129, 55**
- Burkhard, R. K. u. a. s. I. M. Klotz
- Burri, C., Polarisationsmikroskop. **B. 128, 44**
- Buzzell, A. und J. M. Sturtevant, Pepsin, De-
naturierungswärme. **R. 129, 162**
- Caffyn, J. E., 2. Rheologen-Tg. **T. 129, 52**
— Fließen viscoelastischer Flüssigkeit. **O. 129, 77**
- Callow, H. J., Zellulose u. Lignin i. Jute-Faser.
R. 128, 111
- Calvet, E., Adsorption, Thermokinetik. **R. 128, 47**
- Campbell, H. und P. Johnson, Zellulose-Nitrat-
Lös., Alterung. **R. 128, 109**
— K. S. u. a. s. H. Bogaty
- Cannon, H. S. und F. V. Lenel, Sintern, Mecha-
nismus. **T. 128, 103**
- Carlisle, C. H. s. J. D. Bernal
- Carpenter, F. H., G. P. Hess und Ch. H. Li.
Peptisch. Teilhydrolysat, Verteilungsstudien. **R. 129, 63**
- Carswell, T. S. u. a. s. H. K. Nason
- Casey, D. W. H. und S. Fordham, Kalorimeter,
Ganzglas u. Verbr.-Wärme v. Äthylchlorid. **R. 128, 122**
- Caspar, E. C., Textilien, Weißgrad aufgehellter —.
R. 129, 61
- Catlett, M. S., R. Giuffria, A. T. Moore u. a.,
Baumwollfaservolumen. **R. 128, 53**
- Cauer, H. und N. Neymann, Silikose, Inhalier-
anlage. **R. 128, 186**
— Aerosoltherapie, physikochemische Grundlagen. **R. 129, 164**
- Chambers, R. und Chien-Yuan Kao, Nerven-
axon, Wirkung von Elektrolyten. **R. 128, 186**
- Champagne, M., Albumine in Lösung. **R. 128, 45**
- Chang, C. S. s. A. M. Gaudin
- Charbonniere, R. u. a. s. P. Girard
- Chasset, R. u. a. s. P. Thirion
- Chatterji, A. C. und R. D. Srivastava, Tier-
kohle, Benetzungswärme. **R. 128, 48**
- Cholnoky, B. J., Protoplasma, Wirkung v. Kali-
lauge. **R. 128, 113**
- Clelland, D. W., W. M. Cumming und P. D.
Ritchie, Staube, physikochemische Studien. **R. 128, 47**
- de Clerk, J., Bier, in Flaschen und Fässern. **R. 128, 57**
- Coffin, E. M. u. a. s. D. G. Grahame
- Coffman, D. D. u. a. s. M. M. Brubaker
- Cohen, M. u. a. s. J. H. Schulman
- Collins, F. C. u. a. s. H. P. Gregor
- Colombo, P. s. G. Bozza
- Conrad, C. M., V. W. Tripp und T. Mares,
Zellulose, Viskositätszahl. **R. 128, 183**
- Consbruch, U. s. E. Husemann
- Conway, E. J. und M. Downey, Hefezelle, p_H -
Werte, **R. 128, 57**
- Copley, A. L., Blut, Rheologie, Überblick. **R. 129, 164**
- Cordier, S. u. a. s. J. Salvinien
- Corrin, M. L. u. a. s. W. D. Harkins
- Couturier, G. M. u. a. s. J. N. Grant
- Cragg, L. H., T. E. Dumitru und J. E. Simkins,
Polystyrol-Fractionen, Intrinsic Viscosities. **R. 129, 156**
- Cremer, E., Metallpulver, Haftkraft. **T. 128, 104**
— Cron, H. v., s. W. Estorff
- Cumming, W. M. u. a. s. D. W. Clelland
- Custer, J. H. u. a. s. N. J. Hipp
— s. B. D. Polls
- Czaja, A. Th., Yuccaanbau und Yuccafaser. **R. 129, 159**
- Dannenberger, H., Ultraviolettabsorption, Proteine,
R. 129, 162
- Daoust, H. und M. Rinfret, Polymethacrylsäure-
methylester u. Polyvinylacetat, Löslichkeit. **R. 129, 157**
- Davidson, J. A. s. Ch. Walling
- Dawidl, W., Sinterung von Hartmet. als Oberflä-
chenreakt. **R. 128, 118**
- Dean, R. B., Leime, wasserfeste, für Zellulose. **R. 128, 111**
- Delalande, A. s. J. Le Bras
- Delaunay, A., M. Guillaumie u. a., Kollagenase.
R. 129, 163
- Delmonte, J., Dickenbestimmung durch Bestrah-
lung. **R. 128, 60**
- Denffer, D. v., M. Behrens und A. Fischer,
Indolderivate, papierelektrophoretische Trennung.
R. 128, 121
- Dialer, K., Serumproteine, Charakterisierung mit
Ultrazentrifuge. **R. 129, 62**
- Dickey, E. E. s. I. A. Pearl
- Dietz, K., Kite, säurefeste. **R. 128, 124**
- Dietzel, A., Glas und Metall, Verschmelzen. **R. 128, 57**
— Porzellan, Transparenz. **T. 129, 52**
- Dittler, H. s. H. Gagel
- Donnet, J. B., Viskosität, Lösung starrer, sphäri-
scher Teilchen. **R. 128, 45**
- Dornberger-Schiff, K., Eiweißstoffe, Struktur-
modelle für kristallisierte —. **R. 129, 62**
- Doty, P. u. a. s. Q. A. Tremontozzi
- Downey, M. s. E. J. Conway
- Dubouloz, P., Fette, Verhinderg. d. Ranzigwer-
dens. **R. 129, 63**
- Dulin, C. I. und G. A. H. Elton, Kieselerde in
Lös. v. KCl. **R. 128, 107**
- Dumitru, T. E. u. a. s. L. H. Cragg
- Dvornik, I. und E. Herrmann, Rotschlamm in
Aluminatlösung. **O. 128, 75, Berichtig.: 129, 53**
- Eberspächer, O., Aluminiumoxyde, elektronenmi-
krosk. Untersuchungen. **R. 128, 179**
- Edelmann, K., Ber. 2. Rheolog.-Tg. **T. 129, 53**

- Edgar, O. B. und E. Ellery, Polyäthylenterephthalat-Mischpolyester. **R. 129, 53**
- Ehrenberg, R. und E. Köppen, Blutgerinnung. **R. 128, 186**
- Eisenkolb, E., Pulvermetallurg. Werkstoffe f. Maschinenteile. **R. 129, 165**
- Ellenbogen, E. u. a. s. J. L. Oncley
- Ellery, E. s. O. B. Edgar
- Elliot, R. L. und B. Manogue, Wolle, elektronemikr. Oberflächenstruktur. **R. 128, 154**
- Elton, G. A. H., Adsorption aus binären Lösungen. **R. 128, 47**
- s. C. I. Dulin
- Emmett, P. H. s. R. C. Zabor
- Engel, W. u. a. s. L. Holzapfel
- Estorff, W. und H. v. Cron, Hochspannungsisolator, Fremdschichtprobl. **R. 128, 109**
- Engelhardt, F. s. H. Kölbel
- Engelhard, H., Seren, Elektrophorese. **W. K. 129, 144**
- Evans, U. R., Korrosionsproblem. **R. 128, 187**
- Everett, D. H. und W. I. Whitton, Hysterese, allgem. Behandlung. **R. 129, 151**
- Eveson, G. F., St. G. Ward und R. L. Whitmore, Viskosität, anomale, in Modellsuspens. **R. 128, 109**
- Eyring, H., M. G. Alder, S. A. Rossmassler u. a., Polyamid-Einzelfasern, erzwungene Vibrationen. **R. 129, 159**
- u. a. s. Mei Chio Chen
- Fahn, R. u. a. s. A. Weiß
- Fajans, K. u. a. s. E. Brennecke
- Fearnley, C. und J. B. Speakman, Wolle, Einwirkung v. β -Propiolacton. **R. 128, 54**
- Ferry, J. D., S. C. Udy, F. Ch. Wu u. a., Maleinsäuremischpolymerisat. **R. 128, 52**
- Fischer, A. u. a. s. D. v. Denffer
- Fitzner, E., Silizieren von Wolfram und Molybdän. **T. 128, 103**
- Flory, P. J. s. L. Mandelkern
- Foley, R. T., W. Morrill und S. J. Winslow, Silber u. Schwefel in Mineralöl. **R. 128, 107**
- Fordham, S. s. D. W. H. Casey
- Forestier, H., Feste Körper, adsorbierte Gase u. Reaktivität. **T. 128, 102**
- Forster, E. L. s. J. W. Breitenbach
- Foster, J. F. und E. G. Samsa, Proteine, denaturierte Strömungsdoppelbrechung. **R. 128, 115**
- Fournet, G., Röntgenstrahlendiagramm, Größe u. Gestalt v. Teilchen. **R. 128, 181**
- Franck, E. U. und H. Biedermann, Platin, Oberflächenentwicklg. platinierter. **O. 129, 137**
- U. F., Elektrische Organe elektr. Fische. **R. 128, 115**
- Franssen, H., Pulvermetallurg. Herstellg. v. Buntmetallhalbzeug. **R. 129, 64**
- French, R. J. s. J. F. Frey
- Fresenius, B., Kolloide Niederschläge. **R. 128, 109**
- Frey, J. F. und R. J. French, Schaumerzeuger. **R. 128, 48**
- — Feuerbekämpfung, Luft-Schäumen. **R. 128, 60**
- Frey-Wyssling, A., Zellulose, Elektronenmikroskopie. **R. 128, 183**
- Fritze, E. und F. v. Zezschwitz, Polyarthritis, Bluteiweißveränderungen. **R. 128, 116**
- Fromm, H. und W. Hartung, Schubmodul zäher Flüssigk. **R. 128, 121**
- Fu, Ying u. a. s. F. E. Bartell
- Fuchs, O., Polyvinylalkohole, Polymeris. durch osmot. Messungen. **R. 128, 185**
- Fuchs, O., Hochpolymere, Fraktionierung nach dem Löseverfahren. **R. 128, 184**
- Rektifikation u. Füllkörpermaterial. **R. 128, 182**
- Fuller, J. A. s. C. S. Marvel
- Furman, N. H. u. a. s. E. Brennecke
- Fusari, S. A., K. W. Greenlee und J. B. Brown, Octadecylensäuren. **R. 128, 107**
- Gaddum, J. H., Pharmakologie. **B. 129, 143**
- Gaffron, s. R. Preuner
- Gagel, H. und H. Dittler, Kontakte, Werkstoffe für elektr. —. **R. 128, 117**
- Gall, D., E. J. Gibson und C. C. Hall, Fischer-Tropsch-Synthese, Alkohole. **R. 128, 183**
- Gaudin, A. M. und C. S. Chang, Adsorption durch Quarz. **R. 128, 47**
- Gedigk, P. u. a. s. U. Westphal
- Gee, G., Schwefel, Molekülkomplexe d. flüss. und dampfförm. **R. 129, 150**
- Geffcken, W., Dünne Schichten auf Glas. **R. 128, 116**
- Geiduschek, P. u. P. Doty, Hapten-Antikörper-Reaktion: Wassermann-Antikörper. **R. 129, 153**
- Geiger, Th., Polieren v. met. Werkstoffen, Mikro- u. Makrohärte. **R. 128, 48**
- Genthe, K. s. W. Wegener
- Gettmann, H. s. E. Landt
- Gibson, E. J. u. a. s. D. Gall
- Giles, C. H. und E. L. Neustädter, Monomolekulare Schichten. I. u. II. aromat. Azoverbindungen. **R. 129, 152**
- Girard, P., P. Abadie und R. Charbonniere, Polyvinylverbindungen, mittl. Molekulargewicht. **R. 128, 50**
- Giuffria, R. und V. W. Tripp, Baumwollfasern, Spannung. **R. 128, 54**
- Glanzmann, R. und R. Signer, Seidenfibroin, Aminosäurebestand. **R. 129, 59**
- Gmelin-Institut — Clausthal — Zellerfeld
- Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie 8. Auflage, System Nummer 17 Arsen. **B. 128, 105**
- Götte, H., Radioaktive Verseuchung. **R. 128, 122**
- Göttner, 2. Rheologen-Tg. **T. 129, 53**
- Grabar, P. s. J. Morel
- Grabe, F., Vinyl-Fasern. **R. 128, 55**
- Graeser, W. s. M. Kramer
- Grahame, D. C., E. M. Coffin u. a., Elektrokapillares von Quecksilber II. **R. 128, 106**
- Grant, J. N., G. M. Couturier und M. W. Rhodes, Reifencord, dynam. Ermüdungsprüfung. **R. 128, 53**
- Grebe, O., Magnetpulver-Kupplung. **R. 128, 117**
- Green, S. J. und M. J. F. Olden, Steinkohlenteer, Wasser im Teer. **R. 128, 59**
- Greenlee, K. W. u. a. s. S. A. Fusari
- Gregor, H. P., F. C. Collins und M. Pope, Ionenaustauscherharze. III. **R. 128, 51**, IV. **128, 173**
- Bildung v. Ionenpaaren. **R. 129, 149**
- P. s. K. Sollner
- Grommer, S., Bier, Lichtempfindlichkeit. **R. 128, 57**
- Gros, A. T. s. W. S. Singleton
- Gross, B., Ber. 2. Rheolog.-Tg. **T. 129, 52, 53**
- Grotjahn, H. s. K. Hess
- Zellulosepräparate, Beeinflussg. d. inneren Oberfläche. **O. 129, 128**
- Groves, M. L. u. a. s. N. J. Hipp
- Gründer, W. und B. Bunji, Flotation, Blei-Zinkerze. **R. 128, 122**
- Gruner, E., Keramischen Ges., Hauptversammlg. Goslar 1952. **T. 129, 51**

- Grünwald, W., Tabakwurzeln, osmot. Zustand-
größen. R. 128, 178
- Guastalla, J., Proteinfilme, Oberflächendruck I. u.
II. R. 128, 49
- Guillaumie, M. u. a. s. A. Delaunay
- Gyani, B. P., Silikagel, Adsorpt. v. org. Dämpfen.
R. 128, 107
- Haase, L., Deckschichten- und Schutzschichtenbil-
dung. R. 128, 119
- Habermann, E. s. W. Neumann
- Hall, C. C. u. a. s. D. Gall
- Halwer, M., G. C. Nutting und B. A. Brice,
Molekulargewbestim. v. Eiw. mit Lichtstreuungs-
methode. R. 128, 114
- Hamdi, H., Graphitoxyd, Elektrolyt-Koagulation. O.
128, 22
- Hargitay, B. und W. Kuhn, Harnkonzentrierung
in der Niere. R. 128, 106
- Harkins, W. D., H. Krizek und M. L. Cor-
rin, Decyl- u. Dodecyl pyridiniumjodid. R. 128,
183
- Harreis, F., Bierseparator. R. 128, 57
- Härtel, O., Kutikula, Färbungsstudien. R. 128, 119
- Hartmann, Fr. und H. J. Müller, Papierelektro-
phorese, präparative. R. 128, 188
- Hartung, W. s. H. Fromm
- Hasselbach, W., Adenosintriphosphat, Diffusions-
konstante in Muskelfaser. R. 128, 178
- Hauser, E. A. und G. J. Marlove, Antibiotica,
Kolloide Eigenschaften. R. 128, 181
- Hausner, H. H., Sintervorgang, Gitterveränderun-
gen. T. 128, 104
- Hedvall, J. A., Trockensinterung u. Oberflächen-
aktivität. T. 129, 51
- Van Heerden, C., A. P. P. Nobel und D. W.
Van Krevelen, Fluidierung. R. 128, 182
- Heering, H., Kunststoffe in der Elektrotechnik. R.
129, 57
- Heintz, E., Polystyrole, I. Fluoreszenz. R. 128, 46
- Heitzmann, F., Isolierstoffe elektr. Kabel, Polysty-
rolschaumstoff. R. 129, 155
- Hellfritz, H., Polystyrol, Lösungswärme. R. 128,
51
- Helwig, G., Schneiden, elektronenmikr. Unters. R.
129, 165
- Hengstenberg, J. und E. Schuch, Polyvinylpyr-
rolidone, Molekulargewichtsbestimmung von. R. 129, 58
- Henk, H. J., Textilfasern, Einwirk. d. Lichtes. R.
129, 58
- Hermans, J. J. s. D. T. F. Pals
- s. G. de Wind
- P. H. und A. Weidinger, Zellulose, Kristallini-
tät. R. 128, 109
- Herrmann, E. s. I. Dvornik
- O. Korelić und V. Matković, Rotschlamm
aus Bauxit. R. 128, 58
- J. Stipetić, Tonerdehydrat nach Bayer. R.
128, 58
- Herzog, R. und R. H. Burton, Zugversuche an
vulkanisierten Weichkautschuken. Berichtigung: R.
129, 56
- Hess, G. P. u. a. s. F. H. Carpenter
- K. und H. Grotjahn, Zellulosen, Alkali-Zell. u.
COS. R. 128, 110
- K. s. H. Grotjahn
- Hesse, G., I. Daniel und G. Wohlleben, Alumi-
niumoxyde für chromatogr. Analyse. R. 129, 55
- Heubner, W., Osmose an Eiweißkristallen. R. 128,
180
- Hevesy, G. C., Radioaktive Indikatoren in Bioche-
mie. R. 128, 120
- Hill, R., Fasern, synthet., Rückblick u. Ausblick. R.
128, 112
- Hillier, J. u. a. s. J. Turkevich
- Hinrichs, W. u. a. s. E. Jenckel
- Hipp, N. J., M. L. Groves, J. H. Custer u. a.,
 γ -Casein. R. 128, 114
- Hirsch, P., Carboxylgruppen, in Zellulose, Disso-
ziation. R. 129, 150
- Hocking, C. S., M. Laskowski und H. A.
Scherga, Rinderfibrinogen. R. 129, 162
- Hoehn, H. H. u. a. s. M. M. Brubaker
- Hoffmann, R. M. s. L. F. Beste
- Höfler, K. und Luise Höfler, Euglena, Osmose-
verhalten u. Nekroseformen. R. 128, 113
- Hofmann, U., Thixotropie bei Tonen. T. 129, 52
- u. a. s. A. Weiss
- Hohls, H. W., Angorawolle, technolog. Daten. R.
129, 159
- Holzappel, L., Siliziumverbindungen in biol. Systemen.
R. 128, 115
- W. Engel und R. Rudzinski, Asbeste, Ad-
sorptionsversuche. R. 128, 108
- Hopkins, R. H., Bier, Eiweißstabilität. R. 128, 56
- Hoppe, P., Desmophen- u. Desmodur- Kunststoffe.
R. 129, 57
- Höppler, F., Bentonitsuspensionen, rheolog. u. thi-
xotrop. Verh. O. 128, 87
- 2. Rheologen-Tg. T. 129, 53
- Horn, P., H. Benoit und G. Oster, Anisotrope
Stäbchen, Streulicht sehr verd. Lösungen. R. 128, 46
- Hudson, R. F. und G. A. Schmeidler, Woll-
fasern, Anionenaustausch. R. 128, 53
- Huff, H., J. W. McBain und A. P. Brady, Rei-
nigungsmittel, Dampfdrucke wässer. Lösungen. R.
128, 185
- K. s. F. H. Müller
- Hughes, jr. W. L. s. H. Morawetz
- Hultsch, K., Kunststoffe, chemischer Aufbaumög-
lichkeiten. R. 129, 57
- Hunt, W. H., M. H. Neustadt, Sojabohnen, Öl-
gehalt. R. 129, 166
- Husemann, E. und U. Consbruch, Zellulosefor-
mel von Pacsu. R. 129, 153
- Husmann, W., Wasser, Jahrbuch. B. 129, 54
- Hüttig, G. F., Titanarbid, Herstellung. T. 128, 103
- und R. Kieffer, Pulvermetallurgie. I. und II.
R. 128, 118
- Iklaar, E. s. H. L. Bungenberg de Jong
- Jäckel, K. s. F. H. Müller
- Jagemann, W., Diasolyse, Apparatives. R. 128, 121
- Jantsch, G. und F. Zemek, Vanadin aus Gas-
phase. T. 128, 104
- Jayne, G. und U. Schenck, Zellstoff, Einfluß d.
Hemizellulosegeh. auf Azetylierung. R. 129, 153
- Jenckel, E. und B. Rumbach, Adsorption aus Lö-
sung, hochmolekul. Stoffe. R. 128, 52
- E. Teege und W. Hinrichs, Transkristallisa-
tion in hochmolekul. Stoffen. O. 129, 19
- Johnson, D. H. und A. V. Tobolsky, Styrol, Po-
lymerisation. R. 129, 154
- P. s. H. Campbell
- Joly, M., Maxwell-Effekt in koll. Lösungen. R. 128,
46
- Jones, J. I., Polyvinylacetat in techn. Senfgaslösung.
R. 128, 184
- T. T. Phenol-Formaldehyd-Harze, Schmelzviskosi-
tät. R. 129, 158
- Jordan, D. O. und A. R. Mathieson, Polyme-
risationen. I. Kinetik katalytischer. R. 129, 155

- Juhola, A. J., A. J. Palumbo und S. B. Smith, Kohlen, Porengröße aktiver. **R. 128, 49**
Jülicher, W., Entschlichtung v. Geweben, enzymat. **R. 129, 161**
Jung, A. M., Makromoleküle, Virialkoeffizienten in Lösungen. **R. 128, 45**
- Kadmer, E. H., Öldispersionen, Kolloidstruktur. **R. 128, 59**
Kahan, G. J., Filme, hydrophobe — auf festen Oberflächen. **R. 128, 183**
— S. u. a. s. F. Tödt
Käiner, F., Tonerdegel-Metalloxyd-Kontakte. **P. B. 128, 37**
Kaiser, F. s. H. Rumpf
Kallee, E., Serumalbumin, Azorubinbindung. **R. 129, 162**
— u. a. s. H. Bennhold
Kalthoff, H. A. u. a. s. A. v. Antropoff
Kämmerer, H., p-Kresoldialkohol, Polykondensation. **R. 128, 112**
— Phenolalkohole, Kinetik d. Polykondensation. **R. 128, 112**
— p-Kresoldialkohol, Polykondensation. **R. 128, 112**
Kanig, G. s. K. Überreiter
Kanngiesser, W., Makromolekulare Stoffe, Differenzierung durch polarogr. Aufnahme. **O. 128, 27**
Karush, F., Proteinbindungsfähigkeit. **R. 128, 114**
— Rinderserumalbumin. **R. 129, 163**
Katsurai, T., Kapillaraktive Substanzen, im Phasenmikroskop. **W. K. 128, 32**
Keenan, A. G. u. a. s. R. W. Mooney
Kieffer, R., Mischkristallbildung bei Hartstoffen. **T. 128, 103**
— und F. Benesovsky, Metallische Hartstoffe, **R. 128, 117**
— s. G. F. Hüttig
King, N., Butter, Struktur der Alfa-. **R. 129, 164**
— Milchfett. **R. 129, 164**
— Butterfertigung, kontinuierliche. **R. 129, 165**
Kirkwood, J. G. und R. A. Brown, Makromoleküle, Diffusions-Konvektion. **R. 129, 156**
Kirschbaum, E., Zerstäubungstrocknung. **R. 128, 123**
Klein, H. s. F. Würstlin
Klemm, W., Anorg. Chemie. **B. 128, 105**
Klevens, H. B., Waschmittellösungen, Löslichkeitsbeeinflussung u. Ordnungs-Unordnungs-Zustände. **O. 128, 61**
Kling, W. und H. Mahl, Baumwolle, verbessertes Fasermmodell. **R. 129, 161**
Klose, R., Anstrichfehler. **R. 128, 117**
Klotz, I. M. und J. M. Urquhart, Protein, Bindg. v. org. Ionen. **R. 128, 114**
— R. K. Burkhard und J. M. Urquhart, Proteine, Bindung organ. Ionen. **R. 129, 163**
Koch, P. A., Glasfäden, Eigenschaften d. Textil. **R. 129, 165**
— Glasfäden. **R. 128, 187**
— P., Magnetinduktive Messung v. nichtferromagn. Schichten. **R. 128, 116**
Koetschau, R., Mineralöl-Farbkurven, Feinstrukturen. **R. 128, 59**
Kofler, A., Mikro-Thermoanalyse. **T. 128, 104**
Kolbach, P., Bier, Eiweißkoagulation beim Würzekochen. **R. 128, 57**
Kölbel, H. und F. Engelhardt, Kohlenwasserstoffe, Synthese. **R. 128, 58**
König, H., Eisen in aufgedampften Schichten. **R. 128, 109**
Kopelman, B. s. Y. Schubert
Köppen, E. s. R. Ehrenberg
- Kortüm, G. u. H. Buchholz-Meisenheimer, Destillation u. Extraktion v. Flüssigkeiten. **B. 129, 148**
Köster, W. und J. Raffelsieper, Sintern, magnet. Verfolg. d. Diffusion. **R. 128, 118**
— Diffusion beim Sintern, magnet. Verfolg. **R. 128, 188**
Kottmann, A. s. W. Seith
Kramer, M. und W. Graeser, Kunstharze bei Viskose-Reyon. **R. 128, 55**
Kratky, O., E. Treiber und J. Schurz, Photometrierung durch automat. Kornzählg. **R. 128, 60**
Kratz, R. F. u. a. s. P. B. Stam
Van Krevelen, D. W. u. a. s. C. van Krevelen
Krieger, I. M. und S. H. Maron, Latex, Rheol. v. synthetischem —. **R. 129, 57**
Krijgsman, C., Hydrozyklone. **R. 128, 122**
Krizek, H. u. a. s. W. D. Harkins
Kroll, W. J., Metallpulver durch Schmelzflußelektrolyse. **T. 128, 104**
Krüpe, M. und C. Braun, Hämagglutinin, pflanzliches. **R. 128, 186**
Kruyt, H. R. Kolloid-Wissenschaft. **B. 128, 43**
Kubát, J., Ber. 2. Rheolog.-Tg. **T. 129, 53**
— Relaxationsprozesse, rheologische. **O. 129, 79**
Kuhn, W. s. B. Hargitay
Küsel, H. und H. Netter, Muskelpermeabilität. **R. 128, 115**
Kutzim, H., Bluteiweiß bei d. Papierelektrophorese. **R. 128, 113**
- Lacey, P. M. C., Kasein-Leim, Mischen mit Wasser. **R. 128, 184**
Lamb, J. J. u. a. s. M. C. Slone
Lamp, H. s. H. Thiele
Landt, E. und H. Gettmann, Benetzungswärme als Bestimmungsgröße v. Pulvern. **R. 128, 178**
Lang, H., Osmotische Messungen an senkrecht. Membranen. **O. 128, 7**
Lankes, J. Chr., E. Orlamünder und G. Wassermann, Leuchtschirm bei Röntgen-Feinstrukturuntersuchungen. **R. 128, 60**
Laskowski, M. u. a. s. C. S. Hocking
László, Z., Elektroosmose im Wechselfeld. **O. 128, 100**
Lattey, R., Aluminium, Glänzen. **R. 128, 116**
Laugrost, B. u. a. s. M. Auméras
Laundrie, R. W. u. a. s. M. H. Reich
Lelli, G. und U. Marotta, Kollagenfibrillen im Elektronenmikr. **R. 128, 113**
Lenel, F. V. s. H. S. Cannon
Letort, M. und J. Petry, Polyacetaldehyde. **R. 128, 49**
Levy, R., Mikroanalyse, moderne, organ., quantitative. **R. 129, 64**
Li, Ch. H., L. Ash und H. Papkoff, Adrenocorticotrope Peptide u. Verdrängungschromatographie. **R. 129, 62**
Liebold, R., Schwingmühlen. **R. 128, 123**
Ligenza, J. R. und R. B. Bernstein, Kapillaren, Steiggeschwindigkeit. **R. 128, 48**
Lindemann, H., Zellmaterial, Herstellg. **R. 129, 64**
Linseis, M., Plastizitätsbestimmung. **R. 128, 187**
Lipp, W., Histolog. Silberimprägnationen. **R. 129, 165**
Lober, F., Schaumstoffe aus Kautschuk u. Kunststoffen. **R. 129, 64**
Loeb, L. u. a. s. L. A. Welo
Long, F. A. s. H. L. Wagner
Lorand, L., Fibrinpeptid. **R. 129, 62**
Lukowsky, G. und H. Netter, Ionen-Aktivität. **R. 129, 62**
Luyken, E. s. W. Wegener

- Mackor, E. L., Doppelschicht, Eigenschaften der elektrischen —. **R. 128, 179**
- Mahl, H., Elektronenmikroskop in d. Metallkunde. **R. 128, 121**
- Textilfasern, elektronenmikr. Untersg. **R. 128, 54**
- s. W. Kling
- Mandelkern, L. und P. J. Flory, Zellulosestern, Molekulardimensionen. **R. 129, 153**
- Mannmeusel, L. u. a. s. R. Schenk
- Manogue, B. s. R. L. Elliot
- Mans, A. E. u. a. s. H. J. C. Tendeloo
- Mardles, E. W. und I. E. Puddington, Schmierfett. **R. 128, 119**
- Mares, T. s. C. M. Conrad
- Marignan, R. u. a. s. J. Salvinien
- Marlove, G. J. s. E. A. Hauser
- Maron, S. H. und C. Moore, Latizes, gelierte synthetische. **R. 129, 154**
- s. I. M. Krieger
- Marotta, U. s. G. Lelli
- Marvel, C. S. und J. A. Fuller, Butadiene, Synthese u. Polymerisation einiger. **R. 128, 184**
- Masing, G. s. A. Pfützenreuther
- Matalon, R. u. a. s. J. H. Schulman
- Mathieson, A. R. s. D. O. Jordan
- Matselt, D. s. Th. Bücher
- Maurach, H., Glas als Wort und Begriff. **R. 128, 187**
- McBain, J. W. u. a. s. H. Huff.
- McGlashan, M. L. s. E. A. Guggenheim
- Mecheels, O., Wolle, physiolog.-chem. Eigensch. **R. 129, 60**
- Mehmel, M. F., Keramische Reaktionen. **R. 128, 58**
- Mei Chio Chen, Taikyue Ree und H. Eyring, Fasern, Spannungsrelaxation u. Schrumpfung. **R. 129, 159**
- Meine, W. s. W. Scheele
- Meldau, R., Industriestaub. **R. 128, 123**
- und R. H. Robertson, Staubeigenschaften. **R. 128, 187**
- Mensier, P. H., Öle, vegetabilische — als Treibstoff. **R. 128, 60**
- Mercer, E. H., Keratin, Superkontraktion. **R. 129, 61**
- Merk, s. H. Rath
- Merrifield, P. s. H. B. Weiser
- Merz, E., L. Nielsen und R. Buchdahl, Polystyrol, Molgew. u. Eigensch. **R. 128, 50**
- und R. W. Raetz, Polystyrol, Fraktionierung. **R. 128, 50**
- Meskat, W., Rheologie u. Verfahrenstechnik. **R. 129, 158**
- Messler, C. s. R. Steele
- Meyer, K. H., Amylasen und ihre Wirkung. **R. 128, 111**
- K., Zellulose, native. **R. 128, 112**
- Meyer-Hartwig, E., Halbmetalle mit Übergangseigenschaften zw. Metall u. Keramik. **R. 128, 58**
- Meyerhans, K., Metalle, Verbinden. **R. 128, 117**
- Meyerhoff, G. und G. V. Schulz, Polymethacrylsäureester Molgewbest. mit Ultrazentrifuge. **R. 129, 156**
- Michael, F. und H. Schweppe, Papierchromatogr. Trennung u. Anal. hydrophob. Subst. **R. 129, 151**
- Minangoy, R. u. a. s. M. Auméras
- Mirnik, M. und B. Tezak, Silber-Silberjodid Elektrode. **R. 128, 46**
- Mitsche, R., Härteprüfverfahren, Sinterhartmetall-Eindringkörper. **T. 128, 102**
- Mittag, C., Prallzerkleinerung in USA. **R. 128, 123**
- Mohrman, H. W., R. Buchdahl, L. E. Nielsen u. a., Polystyrol, elast. u. Fließeigensch. **R. 128, 51**
- Mondria, H., Filtration, kontinuierl. **R. 128, 180**
- Mooney, R. W., A. G. Keenan und L. A. Wood, Montmorillonit, I. II., Adsorpt. v. Wasserdampf. **R. 128, 107**
- Moore, A. T. u. a. s. V. W. Tripp
- C. s. S. H. Maron
- Morawetz, H. und W. L. Hughes, jr., Protein, Wechselwirkg. m. synthet. Polyelektrolyten. **R. 129, 163**
- Morehead, F. F., Elektronenmikroskop und Faserabklatschverfahren. **R. 129, 159**
- Morel, J. und P. Grabar, Gelatinelösungen und Gele. **R. 128, 49**
- Morey, D. R., Hochpolymere, kinet. Grundlage f. d. Ausfällg. **R. 128, 45**
- E. W. Taylor und G. P. Waugh, Polyvinylacetate, Fällungs-Trübungs-Analyse. **R. 128, 52**
- Morrill, W. u. a. s. R. T. Foley
- Moser, F. s. O. Theimer
- Mukherjee, S. M., J. Sikorski u. H. J. Woods, Zellulose, Mizellarstruktur nativer —. **R. 129, 61**
- Müller, E., Chemie und Patentrecht. **B. 128, 177**
- Turbulenzentstehung. **W. K. 129, 146**
- F. H. und K. Huff, Monomolekulare Filme. Relaxationserscheinungen. **O. 129, 49**
- und K. Jäckel, Kaltverstreckung, Energie-Bilanz. **W. K. 129, 145**
- H. J. s. Fr. Hartmann
- Munden, D. L., Filtrieren u. Reinig. großer Luftmengen. **R. 128, 124**
- Münster, A., Hochpolymere Lösungen, statist. Theorien. **R. 129, 149**
- Nakamura, M. u. a. s. I. Watanabe
- Narain Tewari, S., Adsorption von Farbst. an hydrat. Aluminiumoxyd. **O. 128, 19**
- Chromoxyd., hydratis. **O. 129, 140**
- Nason, H. K., T. S. Carswell und C. H. Adams, Kunststoffe, bei niedriger Temp. **R. 128, 52**
- Nassenstein, H., Pulverdispersoide, Physik. **R. 128, 187**
- Netter, H., Biologische Physikochemie. **B. 128, 44**
- s. H. Küsel
- s. G. Lukowsky
- Neubauer, R., Aräometer. **R. 128, 60**
- Neuhäus, A., Orientierte Kristallabscheidung. **R. 128, 46.**
- Neumann, W. und E. Habermann, Elektrophor. Fraktionierung tier. Gifte. **R. 128, 188**
- Neustadt, M. H. s. W. H. Hunt
- Neustadter, E. L. s. C. H. Giles
- Newing, M. J., Silikone, Oberflächeneigenschaften. **R. 129, 157**
- Neymann, N. s. H. Cauer
- Nielsen, L. u. a. s. E. Merz
- s. H. W. Mohrman
- Nissan, A. H., Teilchengrößen aus Sedimentationskurven. **R. 128, 109**
- Nobel, A. P. P. u. a. s. C. van Heerden
- P. C., Gelatine-Gel, Schmelzpkt. **R. 128, 49**
- Gelatine-Gel, Einfl. d. Kationen auf d. Quellg. **R. 128, 49**
- Nopitsch, M., Textilien, bakterielle Schäden. **R. 129, 160**
- Nowotny, H., Intermetall. Phasen, Frage der Bindung. **T. 128, 102**
- Nutting, G. C. u. a. s. M. Halwer

- Olden, M. J. F. s. S. J. Green
- Oncley, J. L., E. Ellenbogen u. a., Eiweiß-Eiweiß-Reaktionen. **R. 129, 164**
- Onitsch, E. M., Sinterung komplexer Systeme d. Mikrohärteprüfg. **T. 128, 104**
- Orlamünder, E. u. a. s. J. Chr. Lankes
- Orlicek, A. F. und A. Schmidt, Filtration viskoser Flüssigkeiten. **R. 129, 150**
- Orthmann, H. J. u. a. s. K. Ueberreiter
- Oster, G., Kräfte, weitreichende, in Biologie und Kolloid-Physik. **R. 128, 106**
- u. a. s. P. Horn
- s. D. P. Riley
- Ott, H. u. a. s. U. Westphal
- Outer, P., Makromolekul. Lösungen, u. Lichtstreuung. **R. 128, 51**
- Overberger, C. G., L. H. Arnold und J. J. Taylor, Mischpolymerisation, ionische. **R. 128, 184**
- Pacch, K. und W. Simonis, Stoffwechselphysiologie der Pflanzen. **B. 129, 55**
- Palm, A., Polystyrol, Ramanspektrum. **R. 128, 50**
- Pals, D. T. F. und J. J. Hermans, Pektin u. Carboxymethylzellulose. **R. 129, 154**
- Palumbo, A. J. u. a. s. A. J. Juhola
- Papkoff, H. u. a. s. Ch. H. Li
- Parsons, G. B., Glasfaserplatten. **R. 123, 53**
- Päsler, M., Ber. 2. Rheolog.-Tg. in Berlin. **T. 129, 53**
- Thermische Dämpfung in schwingenden festen Körpern. **O. 129, 65**
- Pearl, I. A. und E. E. Dickey, Lignin. **R. 128, 111**
- v. Pechmann, E. s. K. Wallenfels
- Pernoux, E. u. a. s. R. Bernard
- Petry, J. s. M. Letort
- Peters, R. H. s. E. Atherton
- Peterson, J. H. s. L. M. Arnett
- Pette, D. s. Th. Bücher
- Pfefferkorn, G. und H. Westermann, Kalkspat, topochem. Reaktionen. **R. 128, 179**
- Pfützenreuter, A. und G. Masing, Metalle, plast. Fließen. **R. 128, 118**
- Philippoff, W., Flotationsphänomene. **R. 128, 180**
- Philippowich, A., Rostschutzwirkung von Ölen. **R. 128, 117**
- Piatti, L., Netzmittel u. Korrosion. **R. 128, 187**
- Pillon, D., Chromatographie zwisch. flüss. Phasen. **R. 128, 108**
- Pilz, P. s. H. H. Rust
- Pinte, C., Kunstseide, Quellung u. -anisotropie. **R. 129, 61**
- Pohl, H. A., Polyester, therm. Abbau. **R. 128, 184**
- Pollack, A., Emulgatoren in Industriereinigung. **R. 128, 122**
- Polls, B. D., H. W. Schmuckler, J. H. Custer u. a., β -Laktoglobulin. **R. 128, 114**
- Pope, M. u. a. s. H. P. Gregor
- Prakash, S. und P. N. Saxena, Sol-Gel-Transformation, Kinetik. **O. 128, 15**
- Preston, R. D., Zellulose, Struktur nativer. **R. 129, 59**
- Preuner, R. und J. v. Prittwitz, Reduktionsorte, Bazillen. **R. 128, 113**
- v. Prittwitz, J. s. R. Preuner
- Proppe, H. A. u. a. s. A. v. Antropoff
- Pryce Jones, J., Ber. 2. Rheolog.-Tg. **T. 129, 53**
- Thixotropy. **O. 129, 96**
- Pschera, K., Sinterwerkstoffe der Technik, hochschmelzende. **R. 129, 165**
- Raetz, R. W. s. E. H. Merz
- Raffelsieper, J. s. W. Köster
- Ragg, M., Schutz-Anstrich des Eisens. **R. 128, 118**
- Ramsauer, R., Glas, Flüssigkeiten u. Oberflächenvergrößerungen. **R. 128, 57**
- Rånby, B. G., Zellulose-Mizellen, koll. Eigenschaften. **R. 129, 59**
- Merzerisierung von Zellulose, thermodynamische Diskus. **R. 129, 59**
- α -, β - und γ -Zellulose, physikal. Kennzeichnung. **R. 129, 59**
- Tunicin, physikal.-chem. Untersuchungen. **R. 129, 60**
- Bakterienzellulose, physikal.-chem. Untersuchungen. **R. 129, 60**
- Zellulose, Feinstruktur und Reaktionen v. nativer. **R. 129, 60**
- Rath, H. und H. Merk, Färben u. Schallwellen. **R. 128, 55.**
- Rauen, H. M. u. a. s. R. K. Zahn
- Ray, B. R. s. F. E. Bartell
- L. G., Fasern, synthet. in Textilindustrie. **R. 128, 185**
- Ree, Taikyue u. a. s. Mei Chio Chen
- Reich, M. H., W. K. Taft und R. W. Laundrie, Mastizieren von Elastomeren. **R. 128, 112**
- Reinhart, F. W. u. a. s. Reinhart
- Reininger, H., Flammispritzen nichtmet. Überzüge. **R. 128, 116**
- Metallspritzverfahren, Werkstück-Ausbesserg. **R. 128, 187**
- Reisemann, E., Mineralöle, Vakuum-Destillationsanlagen. **R. 128, 59**
- Renoll, M. W. und Q. van Winkle, Nucleoprotein u. oberflächenakt. Subst. **R. 128, 114**
- Rhodes, M. W. u. a. s. J. N. Grant
- Riedl v. Leuenstern, H., Siebssystem, Ultra-Resonanzsieb. **R. 128, 123**
- Riley, D. P. und G. Oster, Streuung v. Röntgen- u. Lichtstrahlen durch koll. u. makrom. Systeme. **R. 128, 181**
- Rinfret, M. s. H. Daoust
- Ritchie, P. D. u. a. s. D. M. Clelland
- Rivlin, R. S. und D. W. Saunders, Vulkanis. Gummi, freie Verformungsenergie. **R. 128, 182**
- Ritzau, G., Sintervorgang, physikal. Analyse. **T. 128, 104**
- Robertson, R. H. s. R. Meldau
- Rochow, E. G., Silikone, Chemie. **B. 129, 148**
- Roesler, C. F., Gase, Ausscheidg. aus bewegt. Flüssigkeiten. **R. 128, 46**
- Roll, A., Schall, Ultraschall u. elektrochem. Vorgänge. **R. 128, 106**
- Rollins, M. L. u. a. s. V. W. Tripp
- Rose, H. E., Teilchengröße u. Extinktionskoeffizient. **R. 128, 45**
- Rosenberg, A., Polyvinylchlorid, Stabilisatoren. **R. 129, 156**
- Rossmassler, S. A. u. a. s. M. G. Alder
- Roth, E. u. a. s. H. Bennhold
- Rudzinski, R. u. a. s. L. Holzapfel
- Rumbach, B. s. E. Jenckel

- Rumpf, H. und F. Kaiser, Spiralwindsichter. R. 128, 124
- Ruska, H. s. W. Schwarz
- Rust, H. H., Ultraschall, chemische Wirkungen. R. 128, 46
- und P. Pilz, Ultraschallerzeugung u. ferromagn. Sedimente. R. 128, 47
- Saito, Shuji s. Naoya Sata
- Salvinien, J., Diffusionskoeffizienten in Gelen. R. 129, 149
- R. Marignan und S. Cordier, Diffusionskoeffizienten i. Gel., radioakt. Indikat. R. 129, 150
- Samsa, E. G. s. J. F. Foster
- Sata, N. und S. Saito, Polyvinylazetat, Solubilisation. O. 128, 154. Berichtigung: 129, 147
- Sauermann, W., Gasreinigung. R. 128, 123
- Saunders, D. W. s. R. S. Rivlin
- Saxena, P. N. s. S. Prakash
- Schaaffs, W., Liesegang'sche Ringe. O. 128, 92
- Schachman, H. K., Tabak-Mosaikvirus, Ultrazentrifuge. R. 128, 115
- Schaefer, W., Kunststoffgebiet, Einführung. B. 128, 177.
- Schaub, F., Wirbelsichttechnik. R. 128, 124
- Schauenstein, E., Seidenfibroin, Ultraviolett-Adsorption. R. 129, 158
- und D. Stanke, Kollagen, Ultraviolett-Absorption. R. 129, 56
- Scheele, W., Rheologische Nomenklatur. W. T. S. 128, 32
- und W. Meine, Dielektrische Messungen, Sulfamidderivate. O. 129, 39
- Scheibling, G., Polydispersität makromolekularer Lösungen. R. 128, 45
- Schellingner, A. K., Oberflächenenergie fester Körper u. kalorim. Bestg. R. 129, 55
- Schenk, M., Aluminium und Wasser. R. 128, 117
- Lacküberzüge auf Aluminium. R. 128, 116
- R. u. a. s. N. Zöllner
- Scherga, H. A. u. a. s. C. S. Hocking
- v. Schießl, S., Öle, Dicke d. Grenzschr. an met. Oberfl. R. 129, 84
- 2. Rheologen-Tg. T. 129, 53
- Schmeidler, G. A. s. R. F. Hudson
- Schmid, G., Kapillarsysteme, Elektrochemie feinporiger. R. 129, 152
- Schmidli, B. s. R. Signer
- Schmidt, A. s. A. F. Orlicek
- P., Polyvinylchlorid, Gelierfähigkeit. R. 129, 157
- W. J., Schillerfarben der Federn. R. 128, 181
- Schmuckler, H. W. u. a. s. B. D. Polls
- Scholtan, W., Polyvinylpyrrolidon, Molekulargewichtsbest. mittels Ultrazentrifuge. R. 129, 57
- Schrader, A., Übermikrosk. Bild, Ätzen v. Schliffen, Lackabdruck. R. 128, 120
- Schramm, G. und G. Berger, Elektronenmikr. Hämocyanin. R. 128, 186
- Schreiner, H., Plansee-Seminar. T. 128, 102
- Pulvermetallurgie, Anwendg. d. Emaniermethode. T. 128, 104
- Schreuer, E., Gummimischungen, berechenbare Eigensch. O. 128, 159
- Gummimischungen, Weichheit, Stoßdauer, Dämpfung. O. 129, 123
- Schröder, W., Sintereisen-Gleitlager. R. 128, 119
- Sintereisen u. Sinterstahl, Massenteile. R. 129, 64
- Schubert, Y. und B. Kopelman, Teilchengröße im submikr. Bereich. R. 128, 117
- Schuch, E. s. J. Hengstenberg
- Schüffler, J., Silikosebekämpfung. T. 129, 52
- Schulman, J. H., R. Matalon und M. Cohen, Kohlenwasserstoff - Polyäthylenoxyd - Systeme. R. 128, 181
- Schultze, H. E., Rheologen-Tg. T. 129, 53
- Schurz, J. s. E. Treiber
- u. a. s. O. Kratky
- Schwab, M., Festigkeit, mechanische, als Elektreneneffekt. T. 128, 102
- Schwaben, 2. Rheologen-Tg. T. 129, 53
- Schwarz, W. und H. Ruska, Vater-Pacinische Körperchen, elektronenmikr. R. 128, 54
- u. a. s. F. Tödt
- Schwen, G., Kunstseiden-Reyon, beim Belichten. R. 128, 185
- Schweepe, H. s. F. Micheel
- Schwertassek, K., Mercerisation. R. 129, 160
- Zellulosefasern, von Jodsorption u. d. Kristallisationszustand. R. 129, 160
- Scott, B. A. s. E. H. Amstein
- Sebba, F. und N. Sutin, Monomolekulare Schichten, Verdampfung v. Wasser. R. 129, 153
- Segal, L., Baumwollzellulose, Kristallcharakter. R. 128, 54
- Seidenfaden, W., Farbstoffe. R. 128, 55
- Seith, W., Diffusion in Metallen, neue Anschauungen. T. 128, 103
- und A. Kottmann, Diffusion in festen Metallen. R. 129, 149
- Signer, R. und B. Schmidli, Maxwell-Effekt in konz. makromolekul. Lösungen. R. 128, 46
- Sikorski, J. u. a. s. S. M. Mukherjee
- Simkins, J. E. u. a. s. L. H. Cragg
- Simon, Kl., Aktomyosin, Viskositätsanstieg. R. 128, 178
- Simonis, W. s. K. Paech
- Singleton, W. S. und A. T. Gros, Ausdehnungsuntersuchungen von Fetten. R. 129, 150
- Sippel, A., Ausgleichverfahren bei sehr zahlreichen Wertepaaren unterschiedl. Zuverlässigkeit. R. 129, 151
- Photolyse von Textilfasern. R. 129, 158
- Skaupy, F., Metalle, Natur u. ihre Metallkeramik. T. 128, 103
- Slone, M. C., J. J. Lamb und F. W. Reinhart, Poly- α -Chloracrylsäuremethylester. R. 129, 155
- Smekal, A. G., Idealkristalle und Realkristalle. T. 128, 103
- Smith, F., M. Stacey, J. C. Tatlow u. a., Fluoride, organische. R. 129, 155
- S. B. u. a. s. A. J. Juhola
- Sobotka, H. und F. E. Stynler, Fettsäuren, neue. R. 128, 107
- Sollner, K. und P. Gregor, Membranen, Elektrochemie semipermeable. R. 128, 178
- Protamin-Kolloidum-Membranen. R. 129, 55
- Sorge, G. s. K. Ueberreiter
- Spandau, H., Teilchengewichtsbestimmung mit Dialysenmethode. B. 129, 54
- Speakman, J. B., Wolle, Chemie. R. 129, 160
- Specht, W., Bier, Bitterstoffextr. durch Ultraschall. R. 128, 56
- Srivastava, R. D. s. A. C. Chatterji
- Stacey, M. u. a. s. F. Smith

- Stahl, W. H. s. R. Blum
Stam, P. B., R. F. Kratz und H. J. White, Menschenhaar, Quell. in Wasser u. Wasserdampf. R. 129, 61
Stamm, W. u. a. s. R. K. Zahn
Stanke, D. s. E. Schauenstein
Staudinger, H., Kunststoffe, Konstitutionsaufklärung makromolekularer. R. 129, 57
Stawitz, J., Methylzellulosen, kolloidchem. R. 129, 56
— Methylzellulosen, kolloidchemische Eigenschaften. R. 129, 153
Steele, R. und C. Messler, Textilgebiet, Arbeiten im Jahre 1951. R. 128, 112
Steere, R. L. u. a. s. R. C. Williams
Steiner, R. F. u. a. s. Q. A. Trementozzi
Stevenson, P. C. u. a. s. J. Turkevich
Stipetic, J. s. E. Herrmann
Struss, F. und G. Urban, Elektrophoreseanordnung hoher Auflösung. R. 128, 188
Stuke, B., Gasblasen, in Flüssigkeiten. R. 128, 182
Sturtevant, J. M. s. A. Buzzell
Stynler, F. E. s. H. Sobotka
Sugović, M., Aluminium-Hydrogel für Adsorptionsvaccinen. R. 128, 49
Sun, Shiou-Chuan, Flotation, Schaumbildung. R. 128, 123
Sutin, N. s. F. Sebba

Taft, W. K. u. a. s. M. H. Reich
Tatlow, J. C. u. a. s. F. Smith
Tauber, H., Chymotrypsin. R. 128, 114
— und E. L. Petit, Papierchromatographie v. Proteinen. R. 129, 152
Taylor, E. W. u. a. s. D. R. Morey
— H. F. W., Kalksandsteine. R. 128, 58
— J. J. u. a. s. C. G. Overberger
Teege, E. u. a. s. E. Jenckel
Teichner, S. u. a. s. R. Bernard
— St. u. a. s. R. Teichner
Tendeloo, H. J. C., A. E. Mans u. a., Adsorbierte Säuren, Titration. R. 128, 108
Textilinstitut, Jahrbuch. B. 129, 54
Theimer, O., Zermahlungsvorgänge, „statistische Mechanik“. O. 128, 1
— und F. Moser, Zermahlungsfunktionen. O. 128, 68
Thiele, H. und H. Lamp, Spinnbarkeit kolloider Lösungen. O. 129, 25
Thirion, P., G. J. van Amerongen und R. Chasset, Naturkautschuk, Gasdurchlässigkeit u. Füllstoffe. R. 128, 112
Thomas, T. L. u. a. s. F. E. Bartell
Thompson, J. O., Polystyrol, Abbau in Lösg. R. 128, 50
Tobolsky, A. V. s. D. H. Johnson
Tödt, F., S. Kahan und W. Schwarz, Oxydbedeckung von Metallen. R. 128, 106
Tonzig, S. und F. Trezzi, Ascorbinsäure u. Strukturvisk. d. Plasmas. R. 129, 62
Tordai, L. s. A. F. H. Ward
Traitteur, H., Bier, Melanoidine. R. 128, 56
Trapnell, B. M. W., Adsorption an Wolframschichten. R. 128, 182
Trautmann, S. und L. Ambard, Ultrafiltration und Elektrostriktion. R. 128, 45
Trawinski, H., Partikelschichten, Hydrodynamik. R. 128, 179
Treiber, E. u. a. s. O. Kratky
— und J. Schulz, Röntgenaufnahmen für quantit. Untersuchungen. R. 129, 151
Trementozzi, Q. A., R. F. Steiner und P. Doty, Polystyrol in unpol. Lösungsmittel. R. 129, 156
Trezzi, F. s. S. Tonzig
Tripp, V. W. u. a. s. C. M. Conrad
— s. R. Giuffria
— A. T. Moore und M. L. Rollins, Baumwollfaser, Aufbau d. Primärwand. R. 128, 53
Toth, A., Neutralrotfärbung im Fluoreszenzlicht. R. 128, 113
Touey, G. P., Natrium-Zellulosesulfat. R. 128, 111
Turkevich, J., P. C. Stevenson und J. Hillier, 'Gold, Keimbildungs- u. Wachstumsproz. v. kolloidem —. R. 128, 119

Ubbelohde, A. R. u. I. Woodward, Kohlenwasserstoffmoleküle, Energiefaktoren flexibler. R. 128, 106
Udy, S. C. u. a. s. J. D. Ferry
Überreiter, K. und G. Kanig, Polystyrole, Refraktion. O. 129, 132
— und H. J. Orthmann, Polyäthylene, Ordnungsgrad fester —. O. 128, 125
— — und G. Sorge, Polyäthylene, Fraktionierung u. Molekulargewichtsbestimmung. R. 129, 58
Ui, N. u. a. s. I. Watanabe
Ulke, R. s. A. Wallner
Umstätter, 2. Rheologen-Tg. T. 129, 53
Urban, G. s. F. Struss
Urquhart, J. M. s. I. M. Klotz

Vallet, G., Polystyrol-Lösungen, Viskositätszahl u. Translationsdiffusion. R. 128, 50
Vaughn, C. R. s. E. J. Burcik
Vaupel, O., elast. Spannungen u. plast. Verformungen, mit Röntgenverfahren. O. 129, 92
Vernon, W. H. J., Korrosion von Metallen. R. 128, 117
Vetter, K. J. und H. J. Boos, Deckschicht auf frischpassivem Eisen. R. 128, 106
Virtanen, A. I., Polypeptidsynthese. R. 129, 63
Vodra, V. H., Calciumcarbonat, fein gefälltes. R. 129, 56
Vogt, W., Adsorptionssäulen. R. 128, 108
Voigt, G. E., Histologische Versilberungen. R. 128, 188
Völker, O., Federfärbung. R. 128, 113

Wagner, H. L. und F. A. Long, Vinylpyridin u. Acrylsäure, Kopolymerisat. R. 129, 157
— H. und H. Sarx, Lackkunstharze. B. 128, 44
Waldschmidt-Leitz, E. und F. Zinnert, Proteolyse, stufenweise mit Säuren. R. 129, 162
Wallenfels, K. und E. v. Pechmann, Enzymgemische, Trennung durch Elektrophorese i. Filterpapier. R. 128, 115
Walling, Ch. und J. A. Davidson, Emulsionsmischpolymerisation von Butadien. R. 129, 154
Wallner, A. und R. Ulke, Elektrophoreseversuche, Auswertg. v. Diagrammen. R. 129, 166
Walzel, R., Verschleiß, trockener metallischer. T. 128, 104

- Wankmüller, A., Papierchromatographie von Arzneimittelnkombinat. R. 128, 186
- Ward, A. F. H. und L. Tordai, Grenzflächen-spannung v. Lösungen. III. R. 129, 151
und L. Tordai, Absorption an Grenzfl. fl.-fl., Kinetik. R. 129, 152
— St. G. u. a. s. G. F. Eveson
— W. H., Proteine verschiedener Wollarten. R. 129, 158
- Warner, R. R., Hypalon S-2. R. 129, 57
- Wassermann, G. u. a. s. J. Chr. Lankes
- Watanabe, I., N. Ui und M. Nakamura, Pferdeserumalbumin, elektrophoret. Wanderungsgeschwindigkeit. R. 129, 151
- Waugh, G. P. u. a. s. D. R. Morey
- Weber, H. H., Aktomyosinmodelle u. Kontrakt. d. Muskels. R. 128, 115
- Wegener, W., Dehnungsbegrenzung, zyklisch wiederkehrend. R. 129, 59
— und K. Genthe, Dehnungsspannungskurven verschiedener Seiden u. Kunstseiden. R. 128, 53
— und E. Luyken, Viskosekunstseide. R. 128, 53
- Weidinger, A. s. P. H. Hermans
- Weil, H. und T. I. Williams, Autoradiochromatographie. R. 128, 108
— K. u. a. s. A. v. Antropoff
- Weiser, H. B. und P. Merrifield, Zeta-Potential hydrophob. Sole. R. 129, 56
- Weiss, A., R. Fahn und U. Hofmann, Thixotrope Gele, Nachweis der Gerüststruktur. R. 129, 56
- Welo, L. A., H. M. Ziifle und L. Loeb, Fasern, Quellvermögen in Wasser. R. 129, 159
- Wesp, A., Viskosimeter, elektr. für selbsttät., Messen u. Regeln. R. 128, 119
- Westermann, H. s. G. Pfefferkorn
- Westphal, U., H. Ott und P. Gedigk, Bilirubin. R. 129, 63
- Whewell, C. S. s. J. W. Bell
- Whitby, G. S., Kautschuklaboratorien der Univ. Akron. R. 128, 188
- White, H. J. u. a. s. P. B. Stam
- Whiting, G. H., Schwefeldichlorid, physikal. Analyse. R. 128, 188
- Whitmore, R. L. u. a. s. G. F. Eveson
- Whitton, W. I. s. D. H. Everett
- Wicke, E., Partikelschichten, Wärme- und Stoffumsatz. R. 128, 179
— und W. Brötz, Körniges Gut, in Gas- u. Flüssigk.-Strömen. R. 128, 123
— und K. Hedden, Schüttgutschichten, von Luft aufgewirbelt. R. 128, 124
- Wieland, I., Elektrophorese. R. 129, 64
— Th. und L. Bauer, Papierchromatographie u. Ionophorese, Purine u. Aminos. R. 129, 151
— und A. Berg, Chromatographie an Carboxyl-Papier. R. 129, 152
— und L. Wirth, Papierchromatogr. Analyse d. Zersetzungsprodukte v. Serin usw. R. 129, 63
- Wieland, Th. und L. Wirth, Retentionsanalyse, Papierelektrophorogr. R. 129, 166
- Williams, R. C., R. C. Backus u. R. L. Steere, Makromolekulargewichtsbestimmung durch direkte Teilchenzählung. R. 128, 114
— T. I. s. H. Weil
- Wiloth, F., Polyester, chem. Konstit. u. Molekülgestalt. R. 129, 157
- De Wind, G. und J. J. Hermans, Zellulosenitrat in Aceton. R. 128, 50
- van Winkle, Q. s. M. W. Renoll
- Winslow, S. J. u. a. s. R. T. Foley
- Winter, H., Harnstoff mit Kohlehydraten, Kondensationsprodukte. R. 128, 56
— U. s. H. Zahn
- Wirth, L. s. Th. Wieland
- Wirtz, K., Wasserstoffbrücken, Leistungseffekte. R. 128, 180
- Wolf, H., Silikoseproblem, Technik u. Medizin. R. 128, 115
- Wood, L. A. u. a. s. R. W. Mooney
- Woods, H. J. u. a. s. S. M. Mukherjee
- Woodward, I. s. A. R. Ubbelohde
- Wranglen, G., Metallpulver, elektrolyt. Abscheidg. R. 128, 119
- Wu, F. Ch. u. a. s. J. D. Ferry
- Wührer, P., Bier, Kieselgurfiltration. R. 128, 57
- Wunderly, Ch. und A. Hässig, Albumin. R. 128, 121
- Wunsch, G., Schwermetallpektinate. R. 129, 56
- Würstlin, F. und H. Klein, Weichmacher-Wirk-samkt. u. chem. Konst. d. Weichmacher. O. 128, 136
- Wynne-Jones, W. F. K. s. H. H. Beck
- Zabor, R. C. und P. H. Emmett, Crackkatalysatoren, Adsorption von Paraffinen. R. 128, 47
- Zahn, H., Proteine, Feinbau. R. 129, 63
— Haare, Zwischenmembran in tierischen —. R. 129, 159
— Wolle, chem. u. therm. Einwirkungen. R. 129, 160
— R. K., W. Stamm und H. M. Rauen Verteilungschromatographie, Potentialindikator. R. 128, 108
— H. und U. Winter, Polyurethanfäden, Langperiodenreflexe im Röntgenogr. O. 128, 142
- von Zeerleder, A., Pulvermetallurgie v. Al. T. 128, 104
- Zehender, E., Oberflächen, rauhe. R. 129, 55
- Zeidler, G., Ber. 2. Rheolog.-Tg. T. 129, 53
- Zöllner, N., R. Schenk und L. Mannmeusel, Plasmalipide, Dispersitätsgrad. R. 128, 113
- Zemek, F. und G. Jantsch
- v. Zezschwitz, F. s. E. Fritze
- Ziifle, H. M. u. a. s. L. A. Welo
- Zinnert, F. s. E. Waldschmidt-Leitz

Sach-Register

zur Kolloid-Zeitschrift, Bd. 128 und 129 (1952)

O. = Originalarbeit, W. K. = Wissenschaftl. Kurzberichte, W. T. S. = Wissenschaftl.-techn. Sammelbericht, P. B. = Patentberichte, T. = Tagungsbericht, B. = Buchbesprechung, R. = Referate. Die erste, fette Zahl zeigt den Band (128 oder 129) an, die zweite die Seitenzahl

- Abprallelastizität, als Funktion d. Temp., Boonstra. R. 128, 52
- Absorption im nahen Infrarot, Auméras, Laugrost u. a. R. 128, 180
- an Grenzfl. fl.-fl., Kinetik, Ward u. Tordai. R. 129, 152
- Adenosintriphosphat, Diffusionskonstante in Muskelfaser, Hasselbach, R. 128, 178
- Adrenocorticotrope Peptide und Verdrängungschromatographie, Li, Ash u. a. R. 129, 62
- Adsorbierte Säuren, Titration, Tendeloo, Mans u. a. R. 128, 108
- Adsorption v. Farbst. an hydratisiert. Aluminiumoxyd, Narain Tewari. O. 128, 19
- v. Gasen v. kleinsten bis höchsten Drucken, v. Antropoff, Propfe u. a. O. 129, 1
- aus binären Lösung., Elton. R. 128, 47
- aus Lösung. hochmolek. Stoffe, Jenckel u. Rumbach. R. 128, 52
- aus Lösungen, Thermodynamik, Bartell, Thomas u. a. R. 128, 47
- durch Quarz, Gaudin u. Chang. R. 128, 47
- Thermokinetik, Calvet. R. 128, 47
- an Wolframschichten, Trapnell. R. 128, 182
- Adsorptionssäulen, Vogt. R. 128, 108
- Aerosoltherapie, physikchem. Grundlagen, Gaucier. R. 129, 164
- Aktomyosin, Viskositätsanstieg, Simon, R. 128, 178
- Aktomyosinmodelle und Kontrakt. des Muskels, Weber. R. 128, 115
- Albumin, Wunderly u. Hässig. R. 128, 121
- Albumine, in Lösung, Translationsdiffusion, Champagne. R. 128, 45
- Aluminium, Glänzen, Lattey. R. 128, 116
- u. Wasser, Schenk, R. 128, 117
- -Hydrogel für Adsorptionsvaccinen, Sugovic. R. 128, 49
- Aluminiumoxyd für chromatogr. Analyse, Hesse, Daniel u. Wohlleben. R. 129, 55
- elektronenmikrosk. Unters., Eberspächer. R. 128, 179
- Amylasen und ihre Wirkung, Meyer. R. 128, 111
- Angorawolle, technol. Daten, Hohls. R. 129, 159
- Anisotrope Stäbchen, Streulicht sehr verd. Lösg., Horn, Benoit u. Oster. R. 128, 46
- Anorg. Chemie, Klemm. B. 128, 105
- Anorg. Verbindg., Stabilität im Hochvakuum, Auwärter. T. 128, 102
- Anstrichfehler, Klose. R. 128, 117
- Antibiotica, koll. Eigenschaften, Hauser und Mariöve. R. 128, 181
- Aräometer, Neubauer. R. 128, 60
- Arsen, Syst. Nr. 17, Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. B. 128, 105
- Asbeste, Adsorptionsversuche, Holzapfel, Engel u. a. R. 128, 108
- Ascorbinsäure u. Strukturviskosit. d. Plasmas, Tonzig u. Trezzi. R. 129, 62
- Ausbleichgeschwindigkeit v. Farbst., Ather-ton u. Peters. R. 128, 113
- Ausdehnungsuntersuchg. v. Fetten, Singleton u. Gros. R. 129, 150
- Ausgleichverfahren, Sippel. R. 129, 151
- Autoradiochromatographie, Weil u. Williams. R. 128, 108
- Autoradiograph. Verfahren z. papierelektrophor. Auftrennung v. Eiweißmengen, Bennhold, Kallee u. a. R. 129, 64
- Bakterienzellulose, phys.-chem. Untersuchg., Rånby. R. 129, 60
- Baumwolle verbessert. Fasermode'll, Kling und Mahl. R. 129, 161
- Baumwollfaser, Aufbau d. Primärwand, Tripp, Moore u. a. R. 128, 53
- Spannung und Quellung, Giuffria u. Tripp. R. 128, 54
- Baumwollfaservolumen, Catlett, Giuffria u. a. R. 128, 53
- Baumwollzellulose, Kristallcharakter, Segal. R. 128, 54
- Benetzungswärme als Bestimmungsgröße v. Pulvern, Landt u. Gettmann. R. 128, 178
- Bentonitsuspensionen, rheolog. und thixotrop. Verh., Höppler. O. 128, 87
- Bier, Bitterstoffextraktion d. Ultraschall, Specht. R. 128, 56
- Eiweißkoagul. beim Würzekochen, Kolbach. R. 128, 57
- Eiweißstabilität, Hopkins. R. 128, 56
- in Flaschen und Fässern, de Clerk. R. 128, 57
- Kieselgurfiltration, Wührer. R. 128, 57
- Lichtempfindlichkeit, Grommer. R. 128, 57
- Melanoidine, Traiteur. R. 128, 56
- Bierseparator, Harreis. R. 128, 57
- Bilirubin, Westphal, Ott u. Gedigk. R. 129, 63
- Biologische Physikochemie, Netter. B. 128, 44
- Blut, Rheologie, Überblick, Copley. R. 129, 164
- Bluteiweißkörper, Kutzim. R. 128, 113
- Blutgerinnung, Ehrenberg u. Köppen. R. 128, 186
- Butadiene, Synthese u. Polymerisation einiger —, Marvel u. Fuller. R. 128, 184
- Butter, Struktur der Alfa—, King. R. 129, 164
- Butterfertigung, kontinuierlich, King. R. 129, 165
- Carboxylgruppen, Dissoziation in Zellulose, Hirsch, R. 129, 150

- Carboxylethylzellulose, Pals u. Hermans. R. 129, 154
 γ -Casein, Hipp, Groves u. a. R. 128, 114
 Chemie und Patentrecht, Müller. B. 128, 177
 Chromatographie zwischen flüssig. Phasen, Pilon. R. 128, 108
 — an Carboxyl-Papier, Wieland u. Berg. R. 129, 152
 Chromoxyd, hydratis, Narein Tewari. O. 129, 140
 Chymotrypsin, Tauber. R. 128, 114
 Crackkatalysatoren, Adsorption v. Paraffinen, Zabor u. Emmett. R. 128, 47
- Deckschicht auf frischpassivem Eisen, Vetter u. Boss. R. 128, 106
 Deckschichten- u. Schutzschichtenbildung, Haase. R. 128, 119
 Decyl- und Dodecyl-pyridiniumjodid, Herkins, Krizek u. a. R. 128, 183
 Dehnungsbegrenzung, zyklisch wiederkehrend, Wegener. R. 129, 59
 Dehnungsspannungskurven von Seiden und Kunstseiden, Wegener u. Genthe. R. 128, 53
 Desmophen- u. Desmodur-Kunststoffe, Hoppe. R. 129, 57
 Destillation u. Extraktion v. Flüssigkeiten, Kortüm u. Buchholz-Meisenheimer. B. 129, 148
 Diasolyse, Apparatives, Jagemann. R. 128, 121
 Dickenbestimmung durch Bestrahlung, Delmonte. R. 128, 160
 Dielektrische Messungen, Sulfamidderivate, Scheele u. Meine. O. 129, 39
 Diffusion i. Metallen, neue Anschauungen, Seith. T. 128, 103
 — beim Sintern, magnetische Verfolg, Köster u. Raffelsieper. R. 128, 188
 — in festen Metallen, Seith u. Kottmann. R. 129, 149
 Diffusionskoeffizienten in Gelen, Salvini. R. 129, 149
 — in Gelen, radioakt. Indikatoren, Salvinien, Marignan u. a. R. 129, 150
 Doppelschicht, Eigenschaften der elektrischen —, Mackor. R. 128, 179
 Dünne Schichten auf Glas, Geffken. R. 128, 116
- Eisen in aufgedampften Schichten, König. R. 128, 109
 Eiweiß, Molgewbest. mit Lichtstreuungsmeth. Halwer, Nutting u. Brice. R. 128, 114
 Eiweiß-Eiweiß-Reaktionen, Oncley, Ellenbogen u. a. R. 129, 164
 Eiweißstoffe, Strukturmodelle für kristallisierte —, Dornberger-Schiff. R. 129, 62
 Elast. Spannungen und plast. Verformung, mit Röntgen-Verfahren, Vaupel. O. 129, 92
 Elektrische Organe elektr. Fische, Franck. R. 128, 115
 Elektrokapillares von Quecksilber, Grahame u. Coffin. R. 128, 106
 Elektrolyte, starke — in Lösungen, Bagchi. R. 128, 178
 Elektromikrosk. Hämoeyanin, Schramm u. Berger. R. 128, 186
- Elektronenmikroskop, v. Borries. R. 128, 120
 — und Faserabklatschverf., Morehead. R. 129, 159
 — in Metallkde., Mahl. R. 128, 121
 Elektronenopt. Bank für Versuche, Ruska. R. 128, 120
 Elektroosmose im Wechselfeld, Laszlo. O. 128, 100
 Elektrophorese, Wieland. R. 129, 64
 — fester Teilchen, Booth. R. 128, 183
 Elektrophoreseanordnung hoher Auflösung, Struss u. Urban. R. 128, 188
 Elektrophoreseversuche, Auswertg. v. Diagrammen, Wallner u. Ulke. R. 129, 166
 Elektrophoret. Fraktionierung tier. Gifte, Neumann u. Habermann. R. 128, 188
 Emulgatoren i. Industriereinig., Pollack. R. 128, 122
 Emulsion mischpolymerisation von Putadin, Walling u. Davidson. R. 129, 154
 Endodermiszellen der Wurzeln, Arnold. R. 128, 186
 Entschlichtung v. Geweben, enzymat., Jülicher. R. 129, 161
 Enzymgemische, Trennung durch Elektrophorese in Filtrierpapier, Wallenfels u. v. Pechmann. R. 128, 115
 Euglena, Osmoseverh. u. Nekroseformen, Höfler. R. 128, 113
- Färben u. Schallwellen, Rath u. Merk. R. 128, 55
 Farbstoffe, IV., Seidenfaden. R. 128, 55
 Fasern u. Gewebe, elast. Eigensch., Beste u. Hoffman. R. 128, 56
 — synthet., Rückblick u. Ausblick, Hill. R. 128, 112
 — in d. Textilindustrie, synth., Ray jr. R. 128, 185
 Fasern, Spannungsrelaxation u. Schrumpfung, Mei Chio Chen, Taikuye Ree u. a. R. 129, 159
 Fasern, Quellvermögen i. Wasser, Welo, Ziifle u. a. R. 129, 159
 Federfärbung, Völker. R. 128, 113
 Feste Körper, adsorbierte Gase u. Reaktivität, Forestier. T. 128, 102
 Festigkeit, mechanisch, als Elektroneneffekt, Schwab. T. 128, 102
 Fette, Verhinderung d. Ranzigwerd., Dubouloz. R. 129, 63
 Fettsäuren, neue, Sobotka u. Stynler. R. 128, 107
 Feuerbekämpfung, Luft-Schäume, Frey und French. R. 128, 60
 Feuerverzinken, innere Oberfläche, Bablick. R. 128, 58
 Fibrinpeptid, Lorand. R. 129, 62
 Filme, hydrophobe — auf fest. Oberfl., Kahan. R. 128, 183
 Filtration, kontinuierliche, Mondria. R. 128, 180
 — viskoser Flüssigkeiten, Orlicek und Schmidt. R. 129, 150
 Filtrieren u. Reinigen großer Luftmengen, Munden. R. 128, 124
 Fischer-Tropsch-Synthese, Alkohole, Gall, Gibson u. a. R. 128, 183
 Flammenspritzen nichtmet. Überzüge, Reiniger. R. 128, 116
 Fließen viskoelast. Flüssigkeiten, Caffyn. O. 129, 77

- Fließ- und Trennvorgänge, Auerbach. O. 129, 82
Flotation, Blei-Zinkerze, Gründer u. Bunji. R. 128, 122
— Schaumbildung, Sun. R. 128, 123
Flotationsphänomene, Philipoff. R. 128, 130
Fluidierung, Van Heerden, Nobel u. a. R. 128, 182
Fluoride, organ. Smith, Stacey u. a. R. 129, 155
- Gasblasen in Flüssigkeiten, Stuke. R. 128, 182
Gase, Ausscheidung aus bewegt. Flüssigkeit, Roesler. R. 128, 46
Gasreinigung, Sauermann. R. 128, 123
Gelatine-Gel, Einfluß d. Kationen, Nobel. R. 128, 49
— I. Schmelzpunkt, Nobel. R. 128, 49
Gelatinelösg. u. Gele, Morel u. Grabar. R. 128, 49
Glas, Flüssigkeiten u. Oberflächenvergrößg., Ramsauer. R. 128, 57
— und Metall, Verschmelzen, Dietzel. R. 128, 57
— als Wort und Begriff, Maurach. R. 128, 187
Glasfäden, Schmiegsamkeit, Sprödigkeit, Koch. R. 128, 187
— Eigenschaften der Textil-, Koch. R. 129, 165
Glasfaserplatten, Parsons. R. 128, 53
Glutinproblem, koll. Gesichtspunkte, Bungenberg de Jong u. Iklaar. O. 128, 164
Gold, Keimbildg.- u. Wachstumsprozesse v. koll. —, Turkevich, Stevenson u. a. R. 128, 119
Graphitoxyd, Elektrolyt-Koagulation, Hamdi. O. 128, 22
Grenzflächenspannung von Lösungen, Ward u. Tordai. R. 129, 151
Gummimischungen, berechenbare Eigenschaften, Schreuer. O. 128, 159
— Weichheit, Stoßdauer, Dämpfung, Schreuer. O. 129, 123
- Haare, Zwischenmembran in tierischen —, Zahn. R. 129, 159
Halbmetalle, mit Übergangseigensch. zw. Metall u. Keramik, Meyer-Hartwig. R. 128, 58
Hämagglutinin, pflanzl., Krüpe u. Braun. R. 128, 186
Hapten-Antikörper-Reaktion: Wassermann-Antikörper, Geiduschek u. Doty. R. 129, 153
Harnkonzentrierung in der Niere, Hargitay u. Kuhn. R. 128, 106
Harnstoff mit Kohlenhydraten, Kondensationsprodukte, Winter. R. 128, 56
Härteprüfverfahren, Sintermetall-Eindringkörper, Mitsche. T. 128, 102
Hefezellen, pH-Werte, Conway u. Downey. R. 128, 57
Histologische Versilberungen, Voigt. R. 128, 138
Hochmolekulare Stoffe, Molekulargew. osmot. Druck., Guggenheim u. McGlashan. R. 129, 157
Hochpolymere, kinet. Grundlage f. d. Ausfällg. Morey. R. 128, 45
— Fraktionierg. nach dem Löseverfahren, Fuchs. R. 128, 184
- Hochpolymere Lösg., statist. Theorien, Münster. R. 129, 149
Hochspannungsisolator, Fremdschichtproblem, Estorff u. v. Cron. R. 128, 109
Hydrozyklone, Krijgsman. R. 128, 122
Hypalon S-2, Warner. R. 129, 57
Hysterese, allgem. B.handlg. Everett u. Whittton. R. 129, 151
- Idealkristalle u. Realkristalle, Smekal. T. 128, 103
Indolderivate, papierelektroph., von Denffer, Behrens u. a. R. 128, 121
Industriestaub, Meldau. R. 128, 123
Intermetall, Phasen, Fragen der Bindung, Nowotny. T. 128, 102
Ionenaktivität, Lukowsky und Netter. R. 129, 62
Ionenaustauscherharze, III., IV., Gregor, Collin u. a. R. 128, 51, 178
Ionenpaaren, Bildung von, Gregor. R. 129, 149
Isolierstoffe elektr. Kabel, Polystyrolschaumstoff, Heitzmann. R. 129, 155
- Kalksandsteine, Taylor. R. 128, 58
Kalkspat, topochem. Reaktionen, Pfefferkorn und Westermann. R. 128, 179
Kalorimeter, Ganzglas- u. Verbrennungswärme v. Äthylchlorid, Casey u. Fordham. R. 128, 122
Kaltver Streckung, Energie-Bilanz, Müller u. Jäckel. W. K. 129, 145
Kalziumcarbonat, fein gefälltes, Vodra. R. 129, 56
Kapillaraktive Substanzen im Phasenmikroskop, Katsurai. W. K. 128, 32
Kapillaren, Steiggeschwindgkt., Ligenza und Bernstein. R. 128, 48
Kapillarsysteme, Elektrochimie feinporig. —, Schmid. R. 129, 152
Kasein-Leim, Mischen mit Wasser, Lacey. R. 128, 184
Kautschuklaboratorien, Whitby. R. 128, 188
Keramische Reaktionen, Mehmel. R. 128, 58
Keratin, Superkontraktion, Mercer. R. 129, 61
Kieselerde in Lösung, v. KCl, Dulin und Elton. R. 128, 107
Kitte, säurefeste, Dietz. R. 128, 124
Kohlen, Porengröße aktiver —, Juhola, Palumbo u. a. R. 128, 49
Kohlenwasserstoffe, Synthese, Kölbel und Engelhardt, R. 128, 58
Kohlenwasserstoffmoleküle, Energiefaktoren flexibler —, Ubbelohde u. Woodward. R. 128, 106
Kohlenwasserstoff-Polyäthylenoxyd-Systeme, Schulman, Matalon u. a. R. 128, 181
Kollagen, Ultraviolett-Adsorption, Schauenstein und Stanke. R. 129, 56
Kollagenase, Delaunay, Guillaumie u. a. R. 129, 163
Kollagenfibrillen im Elektronenmikrosk., Lelli und Marotta, R. 128, 113
Kolloid-Wissenschaft, Kruyt. B. 128, 43
Kolloide Niederschläge, Fresenius. R. 128, 109

- Kontakte, Werkstoffe für elektr. —, Gagel und Dittler. R. 128, 117
- Körniges Gut, in Gas- und Flüssigk.-Strömen, Wicke und Brötz. R. 128, 123
- Korrosion v. Metallen, Vernon. R. 128, 117
- Korrosionsproblem, Evans. R. 128, 187
- Kräfte, weitreich. — in Biolog. und Koll.-Phys., Oster. R. 128, 106
- Kunstharze, Nachweis bei Viskose-Reyon, Kramer und Graeser. R. 128, 55
- Kunstseide, Quellg. u. -anisotropie, Pinte. R. 129, 61
- Kunstseiden-Reyon, beim Belichten, Schwen. R. 128, 185
- Kunststoffe chem. Aufbaumöglichkt., Hultzs. R. 129, 57
- in der Elektrotechnik, Heering. R. 129, 57
- Konstitutionsaufklärung makromolek., Staudinger. R. 129, 57
- bei niedriger Temperat., Nason, Carswell u. a. R. 128, 52
- Kunststoffgebiet, Einführung, Schaefer. B. 128, 177
- Kutikula, Färbungsstudien, Härtel. R. 128, 119
- Lackkunstharze, Wagner u. Sarx. B. 128, 44
- Lacküberzüge auf Aluminium, Schenk. R. 128, 116
- Laktoglobulin, Polls, Schmuckler und Custer. R. 128, 114
- Latex, Rheologie von synthet. —, Krieger und Maron. R. 129, 57
- Latizes, gelierte, synthet., Maron u. Moore. R. 129, 154
- Leime, wasserfeste — für Zellulose, Dean. R. 128, 111
- Leuchtschirm bei Röntgen-Feinstruktur-Untersuchung, Lankes, Orlamünder u. a. R. 128, 60
- Liesegang'sche Ringe, Schaafs. O. 128, 92
- Lignin, Pearl und Dickey. R. 128, 111
- Lipoide, fluoreszenzmikroskopische Untersuchung, Boerner. R. 128, 186
- Magnetinduktive Messung v. nichtferromagn. Schichten, Koch. R. 128, 116
- Magnetpulver-Kupplung, Grebe. R. 128, 117
- Makromolekul. Lösungen und Lichtstreuung, Outer. R. 128, 51
- Makromolekulare Stoffe, Differenzierzg. durch polarograph. Aufnahme, Kanngiesser. O. 128, 27
- Makromolekulargew. best. durch dir. Teilchenzählung, Williams, Backus u. a. R. 128, 114
- Makromoleküle, zweiter Virialkoeffiz. in Lösungen, Jung. R. 128, 45
- Diffusions-Konvektion, Kirkwood u. Brown. R. 129, 156
- Maleinsäuremischpolymerisate, Ferry, Udy u. a. R. 128, 52
- Maßanalytische Methoden, Brennecke, Fahjans, Furman u. a. B. 128, 177
- Mastizien v. Elastomeren, Reich, Taft u. a. R. 128, 112
- Maxwell-Effekt i. koll. Lösg., Joly. R. 128, 46
- in konz. makromolek. Lösg., Signer und Schmidli. R. 128, 46
- Melanoidine, Bier, Traiteur. R. 128, 56
- Membranen, Elektrochemie semipermeable, Sollner und Gregor. R. 128, 178
- Menschenhaar, Quellung in Wasser und Wasserdampf, Stam, Kratz u. a. R. 129, 61
- Mercerisation, Schwertassek. R. 129, 160
- Merzerisierung v. Zellulose, Rånby. R. 129, 59
- Metalle, ihre Natur u. Metallkeramik, Skaupy. T. 128, 103
- plast. Fließen, Pfützenreuther u. Masing. R. 128, 118
- Verbinden, Meyerhans. R. 128, 117
- Metallische Hartstoffe, Kieffer u. Benesovsky. R. 128, 117
- Metallpulver, elektrolyt. Abscheidung, Wranglen. R. 128, 119
- Haftkraft, Cremer. T. 128, 104
- durch Schmelzflußelektrolyse, Kroll. T. 128, 104
- Metallspritzverfahren, Werkstückausbesserg., Reininger. R. 128, 187
- Methylzellulosen, kolloidchem. Eigenschaften, Stawitz. R. 129, 56
- kolloidchem. Eigenschaften, Stawitz. R. 129, 153
- Mikroanalyse, modern, organ. quantit., Levy. R. 129, 64
- Mikro-Thermoanalyse, Kofler. T. 128, 104
- Milchfett, King. R. 129, 164
- Mineralöle, Vakuum-Destillationsanlagen, Reismann. R. 128, 59
- Mineralöl-Farbkurven, Feinstrukturen, Koe-tschau. R. 128, 59
- Mischkristallbildung bei Hartstoffen, Kieffer. T. 128, 103
- Mischpolymerisation, ionische, Overberger, Arnold u. a. R. 128, 184
- Modell- und Hauptausführung, Andreasen. R. 128, 182
- Molegewbestmg. v. Eiw. mit Lichtstrmeth., Halwer, Nutting u. Brice. R. 128, 114
- Monomolekulare Filme, Relaxationserscheinungen, Müller u. Huff. O. 129, 49
- Monomolekulare Schichten, Giles u. Neustädter. R. 129, 152
- Verdampf. v. Wasser, Sebba u. Sutin. R. 129, 153
- Montmorillonit, Adsorption von Wasserdampf, Mooney, Keenan u. a. R. 128, 107
- Muskelpermeabilität, Küsel und Netter. R. 128, 115
- Naturkautschuk, chem. Derivate, Le Bras und Delalande. B. 128, 177
- Gasdurchlässigk. u. Füllstoffe, Thirion, van Amerongen u. a. R. 128, 112
- Nervenaxon, Wirkung von Elektrolyten, Cambers u. Chien-Yuan Kao. R. 128, 186
- Netzmittel u. Korrosion, Platti. R. 128, 187
- Neutralrotfärbung im Fluoreszenzlicht, Toth. R. 128, 113.
- Nitrozellulose, Adsorptionssystem f. Fraktionierung, Brooks u. Badger. R. 128, 110
- Nucleoproteine u. oberflächenakt. Subst., Renoll und van Winkle. R. 128, 114
- Oberfläche pulverförm. Stoffe m. Elektronenmikrosk., Bernard, Pernoux u. a. R. 128, 182

- Oberflächen, Bestimmung spezifischer —, Andreason. T. 129, 51
— rauhe, Zehender. R. 129, 55
Oberflächenenergie fester Körper u. kalorim. Bestimmung, Schellinger. R. 129, 55
Oberflächenmessung m. Elektronenmikroskop, Bernard, Pernoux u. a. R. 128, 48
Oberflächenspannungserniedrigung, Burcik und Vaughn. R. 129, 55
Oberflächenveredlung durch Metaldiffusion, Bankroth. R. 128, 118
Octadecylensäuren, Fusari, Greenlee u. a. R. 128, 107
Öldispersionen, Kolloidstruktur, Kadmer. R. 128, 59
Öle, vegetabilische —, als Treibstoff, Mensier, R. 128, 60
— Dicke der Grenzschichten an metall. Oberflächen, v. Schießl. R. 129, 84
Orientierte Kristallabscheidung, Neuhäus, R. 128, 46
Osmose an Eiweißkristallen, Heubner. R. 128, 180
Osmotische Messungen an senkrecht. Membranen, Lang. O. 128, 7
Oxydbedeckung v. Metallen, Tödt, Kahan u. a. R. 128, 106
Oxydfilme auf Kupferoberflächen, Allen. R. 128, 48
- Papierchromatographie u. -Ionophorese, Purine u. Aminosäuren, Wieland u. Bauer. R. 129, 151
— von Proteinen, Tauber u. Petit. R. 129, 152
— v. Arzneimitteln, Wankmüller. R. 128, 186
Papierchromatogr. Trennung u. Analyse hydrophob. Subst., Micheel u. Schweppe. R. 129, 151
Papierchromatograph. Analyse d. Zerstzgs. Produkte v. Serin usw., Wieland und Wirth. R. 129, 63
Papierelektropherogramm und Eiweiß, Bücher, Matselt u. a. R. 128, 113
Papierelektrophorese, präparative, Hartmann u. Müller. R. 128, 188
Partikelschichten, Hydrodynamik, Trawinski. R. 128, 179
— Wärme- u. Stoffumsatz, Wicke. R. 128, 179
Pepsin, Denaturierungswärme, Buzzell u. Sturtevant. R. 129, 162
Pept. Teilhydrolysat, Verteilungsstud., Carpenter, Hess u. a. R. 129, 63
Pferdeserumalbumin, elektrophor. Wanderungsgeschwindigkeit, Watanabe u. Nakamura. R. 129, 151
Pharmakologie, Gaddum. B. 129, 148
Phenolalkohole, Kinetik d. Polykondensation, Kämmerer. R. 128, 112
Phenol-Formaldehyd-Harze, Jones. R. 129, 158
Photolyse v. Textilfasern, Sippel. R. 129, 158
Photometrierung durch automat. Kornzählg., Kratky, Treiber u. Schurz. R. 128, 60
Pier, Matthias zum 70. Geburtstag, Anonym. R. 129, 149
p-Kresoldialkohol, Polykondensation, Kämmerer. R. 128, 112
Plansee-Seminar, Schreiner. T. 128, 102
Plasmalipoide, Dispersionsgrad, Zöllner, Schenk u. a. R. 128, 113
Plastizitätsbestimmung, Linseis. R. 128, 187
Platin, Oberflächenentwicklg. platinisiert, Franck u. Biedermann. O. 129, 137
Polarisationsmikroskop, Burri. B. 128, 44
Polieren v. met. Werkst., Mikro- u. Makrohärte, Geiger. R. 128, 48
Polyacetaldehyde, Letort u. Petry. R. 128, 49
Poly- α -Chloracrylsäuremethylester, Slone, Lamb u. a. R. 129, 155
Polyamid-Einzelfaser, erzwungene Vibrationen, Eyring, Alder u. a. R. 129, 159
Polyarthritis, Bluteiweißveränderungen, Fritze u. v. Zezschwitz. R. 128, 116
Polyäthylen, Fraktionierung u. Molekulargew., Ueberreiter, Orthmann u. Sorge. R. 129, 58
— Ordnungsgrad fester —, Ueberreiter u. Orthmann. O. 128, 125
Polyäthylenterephthalat-Mischpolyester, Edgar u. Ellery. R. 129, 58
Polydispersitätsmakromolek. Lösungen, Scheibling. R. 128, 45
Polyester, substituiert, Batzer u. Wiloth. R. 129, 57
— therm. Abbau, Pohl. R. 128, 184
— chem. Konstitut. u. Molekülgestalt, Wiloth. R. 129, 157
Polyketone, Brubaker, Coffman u. a. R. 129, 155
Polymerisation, Radikalketten—, Breitenbach. R. 129, 156
Polymerisationen, Kinetik katalytischer —, Jordan u. Mathieson. R. 129, 155
Polymethacrylsäuremethylester u. Polyvinylacetat, Daoust u. Rinfret. R. 129, 157
Polypeptidsynthese, enzym., Virtanen. R. 129, 63
Polystyrol, Abbau in Lösung, Thompson. R. 128, 50
— Fließeigenschaft, Mohrmann, Buchdahl u. a. R. 128, 51
— Fraktionierung, Merz u. Raetz. R. 128, 50
— Lösungswärme, Hellfritz. R. 128, 51
— Molgew. u. Eigenschaft I., Merz, Nielsen u. a. R. 128, 50
— Ramanspektrum, Palm. R. 128, 50
— -Lösungen, Viskositätszahl u. Translationsdiff. Vallet. R. 128, 50
— Assoziation in unpolaren Lösungsmitt., Tremontozzi, Steiner u. a. R. 129, 156
— -Fraktionen, Intrinsic Viscosities, Cragg, Dumitru u. a. R. 129, 156
Polystyrole, Refraktion, Ueberreiter u. Kanig. O. 129, 132
Polystyrole Fluoreszenz, Heintz. R. 128, 46
Polyurethanfäden, Langperiodenreflexe im Röntgenogramm, Zahn u. Winter. O. 128, 142
Polyvinylacetat in techn. Senfgaslösung, Jones. R. 128, 184
Polyvinylazetat, Solubilisation, Sata u. Saito. O. 128, 154
— Solubilisation, Sata u. Saito. Berichtig. 129, 147

- Polyvinylacetate, Fällungs-Trübungs-Analyse, Morey, Taylor u. a. **R. 128, 52**
- Polyvinylalkohole, Polymerisat. durch osmot. Messung, Fuchs. **R. 128, 185**
- Polyvinylchlorid, Stabilisatoren, Rosenberg. **R. 129, 156**
- Gelierfähigkeit, Schmidt. **R. 129, 157**
- Polyvinylchlorid-Pasten Verarbeitg., Beck. **R. 129, 156**
- Polyvinylpyrrolidon, Molekulargewichtsbest.m. Ultrazentrifuge, Scholtan. **R. 129, 57**
- Polyvinylpyrrolidone, Molekulargewichtsbest., Hengstenberg u. Schuch. **R. 129, 58**
- Polyvinylverbindungen, mittl. Molekulargew., Girard, Abadie u. a. **R. 128, 50**
- Porzellan, Transparenz, Dietzel. **T. 129, 52**
- Potential, hydrophob. Sole, Weiser u. Merri-field. **R. 129, 56**
- Prallzerkleinerung, in USA, Mittag. **R. 128, 122**
- Protamin-Kolloidium-Membranen, Sollner und Gregor. **R. 129, 55**
- Protein, Bind. v. organ. Ionen, Klotz u. Urquhart. **R. 128, 114**
- Wechselwirkg. mit synth. Polyelektrolyten, Morawetz u. Hughes. **R. 129, 163**
- Proteine, Bindung org. Ionen, Klotz, Burkhard u. a. **R. 129, 163**
- verschied. Wollarten, Ward. **R. 129, 158**
- denatur. u. Strömungsdoppelbrechung, Foster u. Samsa. **R. 128, 115**
- Feinbau, Zahn. **R. 129, 63**
- Proteinbindungsfähigkeit, Karush. **R. 128, 114**
- Proteinfilme, Oberflächendruck, Guastalla. **R. 128, 49**
- Proteolyse, stufenweise mit Säuren, Waldschmidt-Leitz u. Zinnert. **R. 129, 162**
- Protoplasma, Wirkung v. Kalilauge, Cholnoky. **R. 128, 113**
- Pulverdispersoide, Physik, Nassenstein. **R. 128, 187**
- Pulvermetallurgie, I. u. II., Hüttig u. Kieffer. **R. 128, 118**
- v. Al., von Zeerleder. **T. 128, 104**
- Anwendung d. Emaniermeth., Schreiner. **T. 128, 104**
- Herstellg. v. Buntmetallhalbzeug, Franssen. **R. 129, 64**
- Werkstoffe f. Maschinenteile, Eisenkolb. **R. 129, 165**
- Radioaktive Indikatoren in Biochemie, Hevesy. **R. 128, 120**
- Verseuchung, Götte. **R. 128, 122**
- Reduktionssorte, Bazillen, Preuner. v. Prittwitz u. Gaffron. **R. 128, 113**
- Reifencord, dynamische Ermüdungsprüfung, Grant, Conturier u. a. **R. 128, 53**
- Reinigungsmittel, Dampfdrucke wäsr. Lösg., Huff, McBain u. a. **R. 128, 185**
- Rektifikation u. Füllkörpermaterial, Fuchs. **R. 128, 182**
- Relaxationsprozesse, rheolog., Kubát. **O. 129, 79**
- Retensionsanalyse, Papierelektropherogramm, Wieland und Wirth. **R. 129, 166**
- Rheologie u. Verfahrenstechnik, Meskat. **R. 129, 158**
- Rheologische Nomenklatur, Scheele. **W. T. S. 128, 32**
- Rinderfibrogen, Hocking, Laskowski u. a. **R. 129, 162**
- Rinder serumalbumin, Karush. **R. 129, 163**
- Röntgenanalyse v. Kristallen, Booth. **R. 128, 182**
- Röntgenaufnahmen f. quantitat. Unters., Treiber u. Schulz. **R. 129, 151**
- Röntgenstrahlbeugung u. Größe u. Anordnung v. koll. Teilch., Bernal u. Carlisle. **R. 128, 181**
- Röntgenstrahlendiagramm, Einfluß d. Größe u. Gestalt v. Teilch., Fournet. **R. 128, 181**
- Rostschutzwirkung v. Ölen, Philippowich. **R. 128, 117**
- Rötschlamm in Aluminatlösung, Dvornik und Herrmann. **O. 128, 75**
- aus Bauxit, Herrmann, Dvornik u. a. **R. 128, 58**
- Schall, Ultraschall u. elektrochem. Vorgänge, Roll. **128, 106**
- Schaumerzeuger, Frey u. French. **R. 128, 48**
- Schaumstoffe aus Kautsch. u. Kunstst., Lober. **R. 129, 64**
- Schillerfarben der Federn, Schmidt. **R. 128, 181**
- Schmierfett, Festkörperstruktur, Mardles u. Puddington. **R. 128, 119**
- Schneiden, elektronenmikrosk. Unters., Helwig. **R. 129, 165**
- Schubmodul zäher Flüssigk., Fromm u. Hartung. **R. 128, 121**
- Schüttgutschichten, von der Luft aufgewirbelt, Wicke u. Hedden. **R. 128, 124**
- Schutz-Anstrich des Eisens, Ragg. **R. 128, 118**
- Schwefel, Molekülkomplexe des flüss. u. dampfförm. —, Gee. **R. 129, 150**
- Schwefeldichlorid, phys. Analyse, Whiting. **R. 128, 188**
- Schwermetallpektinate, Wunsch. **R. 129, 56**
- Schwingmühlen, Liebold. **R. 128, 123**
- Sedimentation, Elektrophorese-Diffusion, Meßverfahren, Antweiler. **R. 128, 121**
- Seidenfibroin, Ultraviolett-Adsorpt., Schauenstein. **R. 129, 59**
- Ultraviolett-Absorpt., Schauenstein. **R. 129, 158**
- Seren, Elektrophorese, Engelhard. **W. K. 129, 144**
- Serumalbumin, Azorubinbindg., Kallee. **R. 129, 162**
- Serumproteine, Charakterisierung m. Ultrazentrifuge, Dialer. **R. 129, 62**
- Siebsystem, Ultra-Resonanzsieb., Riedl v. Leuenstern. **R. 128, 123**
- Silber, elektr. Eigenschaften koll. —, Bedos. **R. 128, 49**
- u. Schwefel in Mineralöl, Foley, Morrill u. a. **R. 128, 107**
- Silberfärbung tierischer Gewebe, Baud. **R. 128, 120**
- Silberimprägnationen. histolog., Lipp. **R. 129, 165**
- Silber-Silberjodid Elektrode Mirnik u. Tezak. **R. 128, 46**

- Silikagel, Adsorption v. org. Dämpfen, Gyani. R. 128, 107
- Silikone, Chemie, Rochow. B. 129, 148
- Oberflächeneigenschaften, Newing. R. 129, 157
- Silikose, Inhalieranlage, Cauer u. Neymann. R. 128, 186
- Silikosebekämpfung, Schöffler. T. 129, 52
- Silikoseproblem, Technik u. Medizin, Wolf. R. 128, 115
- Silizieren v. Wo u. Mo, Fitzer. T. 128, 103
- Siliziumverbindungen in biol. Systemen, Holzappel. R. 128, 115
- Sinter, Mechanismus, Cannon u. Lenel. T. 128, 103
- Sintereisen u. Sinterstahl, Schroeder. R. 129, 64
- Gleitlager, Schröder. R. 128, 119
- Sintern, magnet. Verfolg. d. Diffus., Köster u. Raffelsieper. R. 128, 118
- Sinterung v. Hartmetallen als Oberflächenreakt., Dawidl. R. 128, 118
- komplexer Systeme d. Mikrohärtprüfg., Onitsch. T. 128, 104
- Sintervorgang u. Gitterveränderungen, Hausner. T. 128, 104
- phys. Analyse, Ritzau. T. 128, 104
- Sinterwerkstoffe der Technik, bes. hochschmelzend, Pschera. R. 129, 165
- Sojabohnen, Ölgehalt, Hunt u. Neustadt. R. 129, 166
- Sol-Gel-Transformation, Kinetik, Prakash u. Saxena. O. 128, 15
- Soret-Koeffizient, Bestimmung mit Glasfritten, Alexander. R. 128, 179
- Spektrochemische Analyse, Zinkgehalt d. Leber, Addink. R. 128, 121
- Spinnbarkeit kolloider Lösungen, Thiele u. Lamp. O. 129, 25
- Spiralwindsichter, Rumpf und Kaiser. R. 128, 124
- Staub, physikochem. Studien, Clelland, Cumming u. a. R. 128, 47
- Staubigenschaften, Meldau u. Robertson. R. 128, 187
- Steinkohlenteer, Wasser im Teer, Green und Olden. R. 128, 59
- Stöchiometrische Aufgabensammlung, Bahrdt und Scheer. B. 128, 105
- Stoffwechselphysiologie d. Pflanzen, Paech und Simonis. B. 129, 55
- Straßendecken, Blott. R. 128, 124
- Streuung v. Röntgen- u. Lichtstrahlen durch koll. u. makromol. Systeme, Riley u. Oster. R. 128, 181
- Styrol Polymerisation, Johnson u. Tobolsky. R. 129, 154
- Tabak-Mosaikvirus, Ultrazentrifuge, Schachman. R. 128, 115
- Tabakwurzeln, osmot. Zustandsgrößen, Grünwald. R. 128, 178
- Tagungsbericht: Keramische Ges., Hauptversammlung Goslar 1952, Gruner. T. 129, 51
- Rheologen-Tagung, Berlin, Auerbach. T. 129, 52
- Thermische Dämpfung in schwingenden fest. Körpern, Päsler. O. 129, 65
- Teilchengrößenbestimmung mit Dialysenmethode, Spandau. B. 129, 54
- Teilchengröße u. Extinktionskoeffizient, Rose. R. 128, 45
- im submikrosk. Bereich, Schubert u. Kopelman. R. 128, 117
- Teilchengrößenverteilung d. Sedimentation, Amstein u. Scott. R. 128, 120
- Textilfasern, elektronenmikrosk. Untersuchung, Mahl. R. 128, 54
- Theorie der Photolyse, Sippel. R. 129, 158
- Einwirkung d. Lichtes, Henk. R. 129, 58
- Textilgebiet, Arbeiten im Jahre 1951, Steele u. Messler. R. 128, 112
- Textilien, bakterielle Schäden, Nopitsch. R. 129, 160
- Weißgrad aufgehellter, Caspar. R. 129, 61
- Textilinstitut, Jahrbuch. B. 129, 54
- Thixotrope Gele, Nachweis d. Gerüststruktur, Weiss, Fahn u. a. R. 129, 56
- Thixotropie bei Tonen, Hofmann. T. 129, 52
- Pryce-Jones. O. 129, 96
- Tierkohle, Benetzungswärme, Chatterji und Srivastava. R. 128, 48
- Titankarbid, Herstellg. Hüttig. T. 128, 103
- Ton, Eigenschaften, Andreasen und Berg. T. 129, 52
- Tonerdegel-Metalloxyd-Kontakte, Kainer. P. B. 128, 37
- Tonerdehydrat nach Bayer, Herrmann und Stipetic. R. 128, 58
- Tonminerale, Röntgendiagramme, Brindley. R. 128, 116
- Transkristallisation in hochmolek. Stoffen, Jenckel, Teege u. Hinrichs. O. 129, 19
- Trockensinterung und Oberflächenaktivität, Hedvall. T. 129, 51
- Tunicin, phys.-chem. Untersuchg., Rånby. R. 129, 60
- Turbulenzentstehung, Müller. W. K. 129, 146
- Übermikroskopisches Bild, Gradation, von Borries. R. 128, 60
- Ätzen v. Schläm u. Lackabdruck, Schrader. R. 128, 120
- Ultracellafilter für niedrigmolek. Flüssigk., Breitenbach u. Forster. R. 129, 150
- Ultrafiltration und Elektrostriktion, Trautmann und Ambard. R. 128, 45
- Ultraschall, chem. Wirkungen, Rust. R. 128, 46
- Ultraschallerzeugung und ferromagnet. Sedimente, Rust und Pilz. R. 128, 47
- Ultraviolettabsorption, Proteine, Dannenberg. R. 129, 162
- Vanadin aus Gasphase, Jantsch u. Zemek. T. 128, 104
- Vater-Pacinische Körperchen, elektromikroskop., Schwarz u. Ruska. R. 128, 54
- Verschleiß, trockener, metallischer, Walzel. T. 128, 104
- Verteilungschromatographie, Potentialindikator, Zahn, Stamm u. Rauen. R. 128, 108
- Vinyl-Fasern, Grabe. R. 128, 55
- Vinylpyridin u. Kopolymerisat., Wagner und Long. R. 129, 157

- Vinylverbindungen Polymerisation mit radioaktivem Initiator, Arnett u. Peterson. R. 129, 155
- Viskosimeter, elektr. für selbsttät. Messen und Regeln, Wesp. R. 128, 119
- Viskosität, Lösung starrer sphär. Teilchen, Donnet. R. 128, 45
- in Modellsuspensionen, Eveson, Ward u. a. R. 128, 109
- Viskosekunstseide, Wegener u. Luyken. R. 128, 53
- Vulkanisiert. Gummi, freie Verformungsenergie, Rivlin u. Saunders. R. 128, 182
- Waschmittellösungen, Löslichkeitsbeeinfl. und Ordnungs-Unordnungs-Zust., Kleven, O. 128, 61
- Wasser, Jahrbuch, Husmann. B. 129, 54
- Wasserabweisende Kleidung, Prüfung, Arnold. R. 129, 61
- Wasserhaushalt der Submersen, Bauer. R. 128, 178
- Wasserstoffbrücken, Leitungseffekte, Wirtz. R. 128, 180
- Wasserstoffelektroden, Beck u. Wynne-Jones. R. 128, 180
- Weichmacher-Wirksamkeit u. chem. Konst. d. Weichmacher, Würstlin u. Klein. O. 128, 136
- Wirbelschichttechnik, Schaub. R. 128, 124
- Wirbelschichtverfahren, Brötz. R. 128, 123
- Wolle, Chemie, Speakman. R. 129, 160
- chem. u. therm. Einwirkg., Zahn. R. 129, 160
- Einwirkung v. β -Propiolacton, Fearnley und Speakman. R. 128, 54
- elektromikrosk., Oberflächenstruktur, Elliot u. Manogue. R. 128, 54
- u. Nickelammoniumhydroxyd, Bell u. Whewell. R. 129, 59
- physiolog.-chem. Eigensch., Mecheels. R. 129, 60
- Wollfasern, Anionenaustausch, Hudson und Schmeidler. R. 128, 53
- Yuccaanbau und Yuccafaser, Czaja. R. 129, 159
- Zellmaterial, Herstellg., Lindemann. R. 129, 64
- Zellstoffe, Einfluß d. Hemizellulosegehaltes auf Azetylierung, Jayme u. Scheck. R. 129, 153
- Zellstoff-Fabrik. Beseitigung von Gerüchen, Bozza u. Colombo. R. 129, 154
- α -, β -, γ -Zellulose, Rånby. R. 129, 59
- Zellulose, Elektronenmikroskopie, Frey-Wyssling. R. 128, 183
- Feinstruktur u. Reaktionen v. nativer —, Rånby. R. 129, 60
- Kristallinität, Hermans u. Weidinger. R. 128, 109
- u. Lignin in Jutefaser, Callow. R. 128, 111
- -Micellen, koll. Eigenschft, Rånby. R. 129, 59
- Mizellarstruktur nativer —, Mukherjee, Sikorski u. a. R. 129, 61
- nativ, Meyer. R. 128, 112
- Na-Zell.-sulfat, Touey. R. 128, 111
- -Nitrat-Lösg., Alterung, Campbell u. Johnson. R. 128, 109
- Oxydation durch Ozon, Bogaty, Campbell u. a. R. 128, 110
- Struktur nativer —, Preston. R. 129, 59
- Verdampfung von Wasser aus —, Bogaty, Campbell u. a. R. 128, 110
- Viskositätszahl, Conrad, Tripp u. Mares. R. 128, 183
- Zellulosen, Alkali-Zell. u. COS, Hess u. Grotjahn. R. 128, 110
- Zellulosederivate, Benetzungseigenschaft, Bartell u. Ray. R. 129, 55
- Zellulosefasern, enzymat. Abbau, Blum und Stahl. R. 128, 110
- Jodsorption u. Kristallisationszust., Schwertassek. R. 129, 160
- Zelluloseformel von Pacsu, Hosemann und Consbruch. R. 129, 153
- Zellulosenitrat in Aceton, Fließverhalten, De Wind und Hermans. R. 128, 50
- Zellulosepräparate, Beeinfluss. d. inneren Oberfläche, Grotjahn u. Hess. O. 129, 128
- Zelluloseetriester, Molekulardimens., Mandelkern u. Flory. R. 129, 153
- Zerkleinerung, Theorie, Bond. R. 128, 122
- Zermahlungsfunktionen, Theimer u. Moser. O. 128, 68
- Zermahlungsvorgänge, „statistische Mechanik“, Theimer. O. 128, 1
- Zerstäubungstrocknung, Kirschbaum. R. 128, 123
- Zugversuch an vulkan. Weichkautschuken, Herzog und Burton. R. 129, 56

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn
und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Gießen

Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76

Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35

Satz und Druck bei  Carl Winter, Darmstadt

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14**, Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofddorf b. Gießen**, Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein. Die Herausgeber bitten die Autoren, den **Text** bei Originalarbeiten präzise und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben. **Literaturangaben** sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

Abbildungen müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen **Legenden** haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

Wissenschaftliche Kurzberichte, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von den Zeitschriften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus anzutertigen.

Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4—5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen 4—5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35, Telefon 2966**, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West, Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383)** zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt 46626 oder Städt. Kreissparkasse Darmstadt 8169

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Demnächst erscheint:

AUFGABENSAMMLUNG

zu „Die Thermodynamik des Wärme- und Stoff-
austausches in der Verfahrenstechnik“ (1949)

Von Dr. Ing. Werner Matz, Frankfurt/Main-Höchst

Etwa XII, 160 Seiten mit 100 gelösten Aufgaben und 29 Abb., ca. DM 16, -

Die demnächst erscheinende Aufgabensammlung ist aus dem Bedürfnis heraus entstanden, zu dem in der Thermodynamik vorgetragenen Stoff eine Anwendung der Theorie an praktischen Beispielen zu zeigen. Es ist im allgemeinen nicht möglich, trotz gründlichen Studiums irgendeines thermodynamischen Problems aus der Verfahrenstechnik sofort ganz allgemein die Nützlichkeit der vorgetragenen Lehre für technisch wichtige Aufgaben der Industrie zu erkennen. Diese besondere Betrachtungsweise soll in den hundert gestellten Aufgaben eingeübt werden und der Blick für die Anwendung der Thermodynamik soll dadurch geschärft werden. Die Sammlung bringt eine wohl erwogene Auslese von sowohl leichten als auch schweren und sehr schweren Aufgaben, deren Lösungen in ganz einfacher und ausführlicher Weise vorgetragen werden. Auch in der Aufgabensammlung ist der Stoff nach denselben Gesichtspunkten geordnet wie im Hauptbuch, so dass sich der Inhalt in sechs Kapitel einteilen lässt. Der oberste Grundsatz bei der Abfassung der Aufgabensammlung war es, möglichst solche Aufgaben ausführlich zu behandeln, die in der Industrie häufig an den Betriebsingenieur und den Betriebschemiker herantreten, aber meist aus Mangel an Zeit nicht erschöpfend genug behandelt werden können.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Kunstseide und Stapelfaser

Von Dr. Arthur Zart (Wuppertal)

VIII, 177 Seiten mit 35 Abbildungen, (1950). Preis brosch.: DM 17,50, geb.: DM 19,50

Durch die Herausgabe des vorliegenden Bandes hat die Sammlung „Technische Fortschrittsberichte“ eine wertvolle Bereicherung erfahren.

Chemisches Zentralblatt

Der vorliegende Band der Sammlung „Technische Fortschrittsberichte“ ist von einem seit langen auf dem Gebiet der künstlichen Fasern anerkannten Fachmann geschrieben, und sein Inhalt ist für jeden, der sich über die Entwicklung dieses Industriezweiges in den letzten fünfzehn Jahren näher orientieren will, gut geeignet.

Chemische Technik

Es ist dem Verfasser gelungen, auf engstem Raum einen guten Durchschnitt zu geben.

Textil-Praxis

Für jeden Fachmann, der sich mit Fragen der Kunstseiden- und Zellwollherstellung befaßt, bietet das Werk wertvolles Informationsmaterial.

Meliand Textilberichte

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT